ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

JUN 4 '54

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

85. BAND, 2. HEFT
MIT 43 TEXTABBILDUNGEN UND 1 TAFEL
(AUSGEGEBEN AM 15. APRIL 1954)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1954

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. IIb der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII,. 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

85. Band / 2. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Abel, E. Zur Chemie des NH_2-Radikals. II. 441

Berndt, W. Gibt es einen -Chromophor? 387

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Struktur der Dextrane*.

Von

H. P. Frank und **H. Mark.**

Aus dem Polytechnic Institute of Brooklyn.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Januar 1954.)

Es wird ein Überblick über den derzeitigen Stand unserer Kenntnis von Dextran gegeben. Im speziellen wird auf die verzweigte Struktur von Dextran eingegangen und auf die Methoden zu deren Bestimmung. Neue Ergebnisse über Molekulargewicht und Molekülgröße von nativem Dextran werden angeführt; besondere Berücksichtigung findet die Methode der Lichtstreuung, mit deren Hilfe Molekulargewichte bis zu 600 Millionen bestimmt wurden. Es wird ferner versucht, die verschiedenen, in der jüngsten Literatur angegebenen Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl miteinander zu vergleichen und in Einklang zu bringen. Schließlich wird auch der Abbau von Dextran besprochen, der im wesentlichen statistischen Gesetzen folgt mit der besonderen Modifikation, die durch die Koexistenz mehrerer Bindungstypen (1,6 und nicht 1,6) von verschiedener Reaktivität notwendig gemacht wird.

1. Einleitung.

Dextran ist ein Sammelname für eine Reihe von Polyglukosanen[1] mit den folgenden gemeinsamen Eigenschaften: hohe Rechtsdrehung von polarisiertem Licht ($[\alpha]_D$ 180 bis 200°) und Aufbau aus α-D-Glukopyranose-Bausteinen, die im wesentlichen durch 1,6-Bindungen verknüpft sind.

Dextrane werden durch Fermentation von Rohrzucker mit Leuconostoc-Organismen hergestellt; im Verlaufe der Reaktion wird Rohr-

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *M. Stacey* und *C. R. Ricketts,* Sammelreferat in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. VIII. Wien: Springer-Verlag. 1951.

zucker in Dextran und Fruktose umgesetzt. Die praktisch größte Bedeutung haben Organismen vom Typus Leuconostoc mesenteroides (Stamm B 512), die in den Vereinigten Staaten, England und Schweden zur technischen Produktion von Dextran verwendet werden[2].

Außer dem erwähnten Leuconostoc-Stamm wurden auch andere Stämme von Leuconostoc mesenteroides und Streptobacterium dextranicum untersucht. Die erhaltenen Produkte unterscheiden sich sehr wesentlich in ihrer Struktur sowohl als auch in der Molekülgröße (Tabelle 1).

Tabelle 1[3]. Eigenschaften von Dextranen.

	(1,6)- zu nicht (1,6)-Bindungen	[η] H_2O, 25° C
L. mesenteroides, B 512	18	0,94
„ „ B 742	1,9	0,24
„ „ B 1196	7	0,89
„ „ B 1208	20	0,63
Streptobacterium dextranicum, B 1254	8	0,56

Die wesentlichste praktische Bedeutung von mit L. m., B 512, hergestelltem Dextran ist die Verwendung eines partiell hydrolysierten Produkts als Blutplasmaersatzstoff[4]. Abgesehen von seiner praktischen Bedeutung beansprucht Dextran aber auch beträchtliches wissenschaftliches Interesse. Die Arbeiten *Hehres*[5] haben dazu geführt, daß natives Dextran auch mit zellfreier Enzymlösung hergestellt werden kann und in jüngster Zeit wurde erfolgreich versucht, den Einfluß von Glukosylakzeptoren, wie z. B. Maltose oder besonders niedrigmolekularen Dextrans, auf den Mechanismus der Dextranbildung zu untersuchen[6, 7]. Diese Versuche haben einerseits zum Verständnis des Bildungsmechanismus beigetragen, anderseits aber auch ermöglicht, Dextrane im Molekulargewichtsbereich 50000 bis 100000 direkt ohne den Umweg über die Hydrolyse von extrem hochmolekularen nativen Dextran herzustellen (controlled synthesis).

Schließlich ist auch die Struktur des polymeren Dextranmoleküls als

[2] *G. H. Bixler, G. E. Hines, R. M. McGhee* und *R. A. Shurter*, Ind. Eng. Chem. **45**, 692 (1953).

[3] *A. Jeanes*, Northern Regional Research Laboratories (NRRL), Report of working conference on Dextran, 1951, Peoria, Ill.

[4] *A. J. T. Gronwall* und *B. G. A. Ingelman*, Acta Physiol. Scand. **7**, 97 (1944); **9**, 1 (1945).

[5] *E. J. Hehre*, Science **93**, 237 (1941); J. Exper. Med. **75**, 339 (1942); Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. II **10**, 188 (1948).

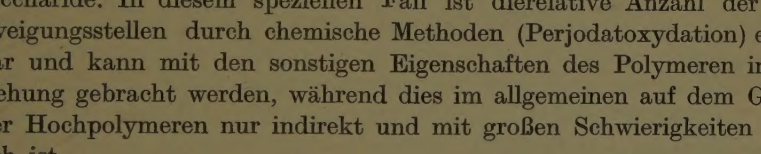
[6] *H. J. Koepsell*, J. Biol. Chem. **200**, 793 (1953).

[7] Unveröffentlichte Versuche der NRRL.

solches von erheblichem Interesse: Natives Dextran bildet Moleküle vom Molekulargewicht in der Größenordnung von 100 Millionen und stellt damit einen ziemlich einzigartigen Fall dar[8, 9]. Wie schon oben erwähnt, ist die Mehrheit der Bindungen vom 1,6-Typ, aber ein mehr oder weniger großer Prozentsatz (abhängend von den Herstellungsbedingungen) ist vom Typ 1,3 und 1,4 und stellt somit Verzweigungsstellendar[10]. Dextranmoleküle sind meist stark verzweigte, extrem hochmolekulare Polysaccharide. In diesem speziellen Fall ist dierelative Anzahl der Verzweigungsstellen durch chemische Methoden (Perjodatoxydation) erfaßbar und kann mit den sonstigen Eigenschaften des Polymeren in Beziehung gebracht werden, während dies im allgemeinen auf dem Gebiet der Hochpolymeren nur indirekt und mit großen Schwierigkeiten möglich ist.

2. Struktur und Verzweigung.

Eine von vielen möglichen Strukturen des Dextrans ist z. B. die folgende:



Die Glukopyranose- (Gp) Bausteine sind im wesentlichen durch 1,6-Bindungen verbunden; gelegentlich treten aber auch 1,4-Bindungen (Verzweigungen) auf.

Die frühesten Untersuchungen über die Struktur von Dextran wurden von *Hibbert*[11] durchgeführt (Methanolyse des durchmethylierten Polysaccharids). Die Endprodukte waren 2,3-Di-, 2,3,4-Tri- und 2,3,4,6-Tetramethylglukosid im Verhältnis 1 : 3 : 1. Spätere Untersuchungen mit Hilfe der Perjodatmethode haben gezeigt, daß außer 1,4- auch 1,3-Bindungen in Betracht zu ziehen sind und daß das Verhältnis von nicht 1,6- zu 1,6-Bindungen innerhalb der Grenzen 1 : 3 bis 1 : 24 variieren kann, je nach dem verwendeten Leuconostoc-Stamm[12].

Es ist an dieser Stelle vielleicht angebracht, eine kurze Illustration der Wirkungsweise der Perjodatoxydation zu geben:

---

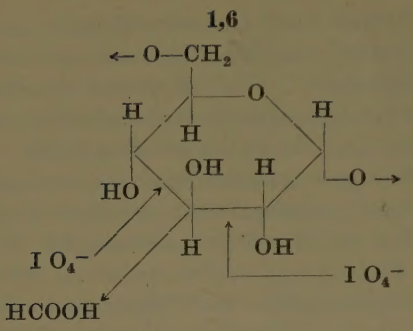
[8] *N. N. Hellman*, NRRL, Report of working conference on Dextran, 1951, Peoria, Ill.

[9] *L. A. Arond* und *H. P. Frank*, Abstract of papers, 124th Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1953, Chicago, Ill., J. Physic. Chem., im Druck.

[10] *J. W. Sloan*, NRRL, Report of working conference on Dextran, 1951, Peoria, Ill.

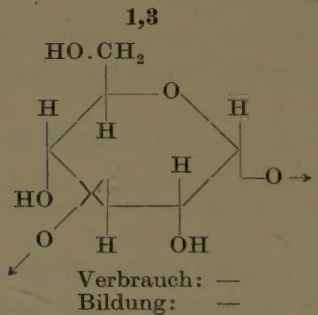
[11] *I. Levi*, *W. L. Hawkins* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1949 (1942).

[12] *A. Jeanes* und *C. A. Wilham*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2655 (1950).



Verbrauch: 2 IO_4^- 1 IO_4^-

Bildung: 1 HCOOH —



Verbrauch: —

Bildung: —

Wie aus dem obigen Schema hervorgeht, ist es möglich, aus der Menge verbrauchten Perjodats bzw. gebildeter Ameisensäure auf die Struktur zu schließen (nach Korrektur für die reduzierenden endständigen Glukoseeinheiten).

In allerjüngster Zeit wurde eine besonders sorgfältige Untersuchung der Perjodatoxydation durchgeführt, in deren Verlauf die zunächst entstehenden Dialdehyde hydriert und dann hydrolysiert wurden[13].

Die Endprodukte sind also Glyzerin bzw. Erythrol bzw. Glukose. Die Übereinstimmung der Ergebnisse dieser sorgfältigen Untersuchung mit der konventionellen Perjodatmethode waren nicht restlos befriedigend und es scheint nicht unmöglich zu sein, daß der Großteil der bisher als 1,4 angesehenen Bindung tatsächlich 1,3 ist.

Was die physikalischen Eigenschaften von Dextranlösungen betrifft, ist diese Diskrepanz allerdings relativ unbedeutend, da die Lösungseigenschaften kaum davon abhängig sein werden, ob Verzweigungen durch 1,3- oder 1,4-Bindungen zustande kommen. Es ist im allgemeinen

[13] *J. W. Sloan*, Abstract of papers, 124th Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1953, Chicago, Ill.

üblich geworden, den Verzweigungsgrad als das Verhältnis von (1,6)- zu nicht (1,6)-Bindungen auszudrücken. Normales natives Dextran (Leuc. mes., B 512) zeigt ein Verhältnis (1,6) zu nicht (1,6) von 15 bis 20[9, 14].

3. Molekulargewicht und Molekülgröße.

Eine Besprechung der Molekulargewichte und der Bestimmungsmethoden gliedert sich naturgemäß in zwei Teile: einerseits die Bestimmung von Molekulargewichten von nativem Dextran, das, wie bereits erwähnt, in der Größenordnung von 100 Millionen ist und demgemäß den konventionellen Methoden gewisse Schwierigkeiten entgegensetzt, anderseits die Molekulargewichte partiell hydrolysierter Dextrane, die im Bereich zwischen 10000 und 10 Millionen untersucht wurden.

Die einzige Methode, die auf natives Dextran erfolgreich anwendbar zu sein scheint, ist die Messung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung[15]. Derartige Messungen wurden von *Hellman*[8] und von einem von uns[9] ausgeführt. In beiden Fällen wurden Molekulargewichte zwischen 30 und 150 Millionen erhalten. Allerdings ist in diesem Bereich die Messung bei sehr kleinen Konzentrationen und mehr noch bei kleinen Winkeln unvermeidlich, um die Doppelextrapolation $c \to 0$ und $\sin^2 \Theta/2 \to 0$ korrekt ausführen zu können. Diese Erfordernisse erscheinen in der letzteren Arbeit besser erfüllt zu sein.

Fraktionierung und Bestimmung der Polydispersität sind erschwert durch die minimalen Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Spezies in dem erwähnten Molekulargewichtsbereich. *Hellman*[8] hat eine interessante Fraktionierungsmöglichkeit beschrieben, nämlich Zentrifugierung einer Dextranlösung in einem Feld, das stark genug ist, um die Polymermolekel zu sedimentieren. Man kann dann die Menge des Sediments einerseits und das Molekulargewicht des Dextrans in der überstehenden Lösung anderseits als Zeitfunktion verfolgen.

Tabelle 2. Zentrifugierung von nativem Dextran.

Dextran	% Dextran sedimentiert	$\overline{M}_w \cdot 10^{-6}$ des gelösten Dextrans
B 1127	0	82
	7	75
	30	22
	40	10
B 512	0	52
	32	46

Eine komplette Fraktionierung wurde nach Überwindung (Tabelle 3) experimenteller Schwierigkeiten in unserem Institut durchgeführt[9]. Der Molekulargewichtsbereich der Fraktionen reicht von 12 bis 600 Millionen, was einer extrem breiten Verteilung gleichkommt. Der mittlere Radius der Moleküle (genauer die Quadratwurzel aus dem mittleren Radius-

[14] *I. A. Wolff, C. L. Mehltreter, R. L. Mellies, P. R. Watson, B. T. Hofreiter, P. L. Patrick* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

[15] *B. H. Zimm*, J. Chem. Physics **16**, 1099 (1948).

1,6
1,4
1,3
IO_4^-
Keine Reaktion
H_2
Keine Reaktion
$[H^+]$

quadrat $(\overline{R^2})^{1/2}$) in wäßr. Lösung ist infolge der starken Verzweigung und der daraus folgenden Kompaktheit der Moleküle nicht übermäßig groß und reicht für die oben angeführten Fraktionen von 600 bis 3000 Å (bestimmt aus der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung bei 436 und 546 mμ).

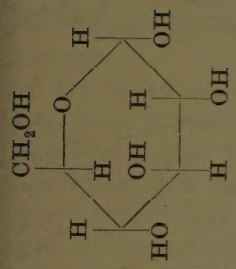
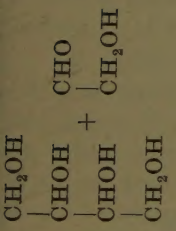
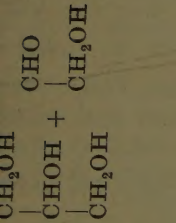


Tabelle 3. Fraktionen von nativem Dextran (B 512).

Fraktion	$\overline{M}_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta]$ H_2O	(1,6) zu nicht (1,6)	$(\overline{R^2})^{1/2}$
1	600	1,98	6	2930
5	95	1,43	8	1770
10	12,6	0,86	35	570

Im Molekulargewichtsbereich der Hydrolysate wurden außer Lichtstreuung eine Reihe anderer mehr oder weniger konventioneller Methoden verwendet: Sedimentationsgeschwindigkeit in Verbindung mit Diffusionsmessungen[16], Sedimentationsgleichgewicht, osmotischer Druck und Endgruppenbestimmung (unter der Annahme *einer* reduzierenden Endgruppe pro Molekül)[14, 17, 18]. Die letzteren beiden Methoden liefern Zahlenmittel Molekulargewicht $\overline{M}_n$ und wurden nur bis zu einer gewissen oberen Grenze des Molekulargewichts verwendet (Endgruppenbestimmung bis 100000, osmotischer Druck bis 300000). Das Verhältnis zwischen Gewichts- und Zahlenmittel $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ kann, wie gewöhnlich, als Maß der Polydispersität angesehen werden.





4. Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht.

Im Bereich der relativ niedermolekularen Hydrolysate (bis zu einem Molekulargewicht von

[16] *B. Ingelman* und *M. S. Halling*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.) **1**, 61 (1949).

[17] *M. Wales, P. A. Marshall* und *S. G. Weissberg*, J. Polymer Sci. **10**, 229 (1953).

[18] *M. Somogy*, J. Biol. Chem. **160**, 61 (1945).

etwa 300000) wurden drei nicht wesentlich verschiedene Beziehungen vom allgemeinen Typ

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

angegeben. Die Zahlenwerte der Konstanten K und a für wäßrige Lösungen sind die folgenden:

$$[\eta] = 2{,}03 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}43}\ ^{14},$$

$$[\eta] = 10^{-3} \cdot M^{0{,}5}\ ^{17},$$

$$[\eta] = 0{,}87 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}5}\ ^{19}.$$

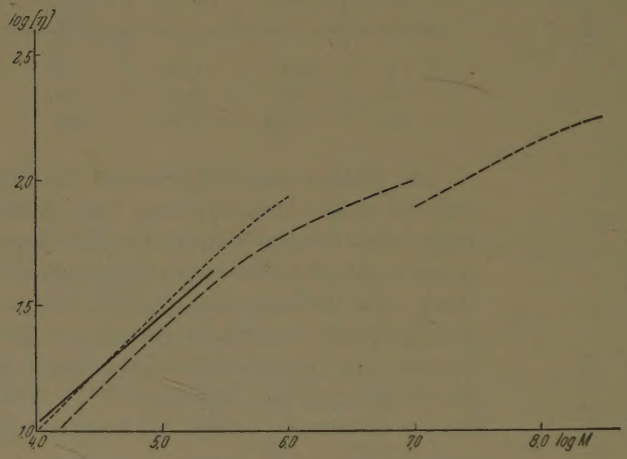


Abb. 1.

——— NRRL [14], – – – – Senti, Hellman [19], – – – – Arond, Frank [9], ····· Wales [17].

Trotz der Verschiedenheit der Zahlenwerte der Konstanten sind alle Beziehungen sehr ähnlich (Abb. 1). In zwei Fällen[14, 19] wurde $[\eta]$ direkt mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts $\overline{M}_w$ für relativ scharfe Fraktionen in Beziehung gebracht, im dritten Fall[17] mit dem sog. Viskositätsmittel des Molekulargewichts $\overline{M}_\eta$, das allerdings für relativ scharfe Fraktionen nur wenig von $\overline{M}_w$ abweicht. In allen Fällen war der Verzweigungsgrad der verwendeten Fraktionen konstant und unabhängig vom Molekulargewicht: (1,6) zu nicht (1,6) $= 22 \pm 3{,}5$ [14]. Allerdings scheint die Gültigkeit der oben angeführten Beziehungen auf einen relativ engen Molekulargewichtsbereich begrenzt zu sein.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, tritt oberhalb von etwa 300000 eine Abflachung der Kurven und damit eine Abweichung von der Linearität auf.

[19] *F. R. Senti* und *N. N. Hellman*, Abstract of papers, 121st Meeting Amer. Chem. Soc., April 1952, Milwaukee, Wis.

Ähnliche Verhältnisse sind theoretisch behandelt[20] und auch experimentell an verzweigtem Polystyrol demonstriert worden[21].

Wales und Mitarbeiter haben außer wäßr. Lösungen auch Formamid und Wasser-Methanol-Gemische als Lösungsmittel verwendet und ihre Ergebnisse im Rahmen der Viskositätstheorie von *Flory* und *Fox* diskutiert[22].

Im Molekulargewichtsbereich von 10 Millionen aufwärts wurde die Beziehung zwischen $[\eta]$ und Molekulargewicht von *Arond* und *Frank*[9] untersucht. Auf dem doppeltlogarithmischen Diagramm der Abb. 1 ist erkennbar, daß die Beziehung nichtlinear ist und daß die Neigung der Kurve von etwa 0,29 auf 0,13 abnimmt. Allerdings ist der Verzweigungsgrad in dieser Serie von Fraktionen nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem Molekulargewicht zu [(1,6) zu nicht (1,6) nimmt von etwa 200 auf 6 ab]. Dieser Umstand einerseits und die Tatsache, daß die hochmolekularen Fraktionen infolge der Fraktionierungsschwierigkeiten wesentlich inhomogener sind als die relativ niedermolekulareren, die den anderen Kurven zugrunde liegen, dürften dafür verantwortlich sein, daß ein völlig glatter Anschluß der Kurven in den beiden Molekulargewichtsbereichen nicht möglich erscheint.

Die Abflachung der Kurve im hohen Molekulargewichtsbereich ist offenbar durch die Verkleinerung des wirksamen Molekülvolumens durch den hohen Verzweigungsgrad bedingt. Dieser Umstand wird auch durch die oben erwähnten direkten Messungen der Moleküldimensionen mit Hilfe der Lichtstreuung illustriert.

5. Abbau und Hydrolyse von Dextran.

Für praktische Zwecke, nämlich zur Herstellung eines Produkts, dessen Molekulargröße seiner Verwendung als Blutplasmaersatz entspricht, wird ein partieller Abbau von nativem Dextran durchgeführt. Ein totaler Abbau würde zu Glukose führen. Eine Reihe von Abbaumethoden sind im Laufe der letzten Jahre untersucht worden: bakterieller Abbau[23, 24], Abbau durch Ultraschall[25, 26], thermischer Abbau[27, 28]

---

[20] *B. H. Zimm* und *W. H. Stockmayer*, J. Chem. Physics **17**, 1301 (1949).
[21] *B. H. Zimm* und *C. D. Thurmond*, J. Polymer Sci. 8, 477 (1952).
[22] *P. J. Flory* und *T. G. Fox* jr., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1904 (1951).
[23] *B. Ingelman*, Acta Chem. Scand. **2**, 803 (1948).
[24] *V. Whitside-Carlson* und *W. W. Carlson*, Science **115**, 43 (1952).
[25] *A. R. Lockwood*, Chem. and Ind. **1951**, 46. — *A. R. Lockwood*, *F. G. Pautard* und *A. James*, Research **4**, 46 (1951).
[26] *M. Stacey*, Research **4**, 48 (1951).
[27] *M. Stacey* und *F. G. Pautard*, Chem. and Ind. **1952**, 1058.
[28] *I. A. Wolff*, *P. R. Watson*, *J. W. Sloan* und *C. E. Rist*, Ind. Eng. Chem. **45**, 755 (1953).

und hauptsächlich Säurehydrolyse [7, 14, 29, 30]. Wir beschränken uns hier auf die Besprechung der beiden letzteren Methoden.

Der thermische Abbau wird bequem meßbar im Temperaturbereich von 180° C aufwärts[28] und wurde zwischen 180 und 210° näher studiert (Tabelle 4).

Tabelle 4. Veränderung von $[\eta]$ (ursprünglich 1,19) von nativem Dextran bei verschiedenen Temperaturen nach verschiedenen Zeitintervallen.

Temp. ° C	Zeit (Stdn.)				
	1	3	5	7	8
150					1,20
170					1,30
180	1,19	1,29	1,07	0,92	0,89
200	1,13	0,45	0,28	0,21	0,19
210	0,54	0,15	0,14	0,05	0,06

Es scheint, daß die Abbaureaktion als solche von einer Neuverteilung der glukosidischen Bindungen begleitet wird, d. h. daß die normalen 1,6-Bindungen zum Teil von neuen Glukosidbindungen in 2-, 3- oder 4-Stellung ersetzt werden. Dieser Vorgang spiegelt sich in der Erniedrigung von (1,6)- zu nicht (1,6)-Bindungen von ursprünglich 16 auf 10 bis 12 wieder. Das Abbauprodukt ist also stärker verzweigt als das Ausgangsmaterial. Dieser Befund steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß die Abbauprodukte relativ kleine Viskositätszahlen haben (gemessen an ihrem Molekulargewicht), was durch die größere Kompaktheit und das dadurch bedingte kleinere Volumen der verzweigten Molekel bedingt ist. Diese Begleiterscheinung des thermischen Abbaus, nämlich Zunahme der Verzweigung infolge Neubildung von Glukosidbindungen, ist gerade das Gegenteil dessen, was bei der Säurehydrolyse eintritt.

Wir beschränken uns zunächst auf eine Wiedergabe der ziemlich spärlichen experimentellen Ergebnisse der Säurehydrolyse von Dextran. Messungen wurden bei 70 und 80° C in Schwefelsäurelösung (pH = 1) durchgeführt[14]. Die erhaltenen Reaktionskonstanten erster Ordnung waren $3{,}64 \cdot 10^{-3}$ für 80° und $9{,}11 \cdot 10^{-3}$ (Std.$^{-1}$) für 70° C. In beiden Fällen handelt es sich um Werte, die bei niedrigem Hydrolysegrad $\leqq 2{,}0\%$ bestimmt wurden. Aus der Temperaturabhängigkeit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 33,3 Kcal/Mol. In früheren Versuchen wurde 36,0 Kcal/Mol gefunden[31] und Versuche in 0,28 n HCl bei 75, 85 und 100° C ergaben 37,0 Kcal/Mol[30]. Der Verzweigungsgrad erscheint nach der Hydrolyse nur wenig verändert[14]: von (1,6) zu nicht (1,6) von ursprünglich 19 erfolgt eine Zunahme auf 22, was einer geringfügigen Erniedrigung des Verzweigungsgrades entspricht. *Carlqvist*[29] hat ver-

[29] *B. Carlqvist*, Acta Chem. Scand. 2, 759 (1948).

[30] Unveröffentlichte Versuche, *J. Goodkin*, *B. Sundheim* und *H. P. Frank*, Polytechnic Institute of Brooklyn.

[31] Unveröffentlichte Versuche, *C. A. Wilham* und *A. Jeanes*, NRRL.

gleichende Messungen an Glykogen, Stärke, Dextran und Maltose durchgeführt. Es ergab sich dabei, daß in den beiden ersteren Fällen (im wesentlichen 1,4-Bindungen mit einem geringen Prozentsatz 1,6) die Reaktionskonstante mit zunehmendem Hydrolysegrad ansteigt und bei etwa 50 bis 70% ein Maximum erreicht, um dann bis zu 100% wieder abzunehmen. Die anfängliche Zunahme wurde erklärt durch Zunahme der Zahl leichter hydrolysierbarer endständiger Glukoseeinheiten und die Abnahme durch die Überlagerung eines zweiten Effekts, nämlich die Anreicherung schwerer hydrolysierbarer Dextrine oder anders ausgedrückt durch Anreicherung schwerer hydrolysierbarer 1,6-Bindungen. Aus dem Verhältnis der Reaktionskonstanten von Dextran mit den anderen oben erwähnten Verbindungen kann abgeschätzt werden, daß die Reaktionskonstante für 1,4-Bindungen innerhalb der Kette etwa 4mal größer ist als die für 1,6-Bindungen. Die Reaktionskonstante der Maltose zeigt keine Abhängigkeit vom Hydrolysegrad, die von Dextran (0,05 und 0,21 n HCl bei 100° C) eine stetige Zunahme ohne Maximum. Die Zunahme der Zahl endständiger Glukoseeinheiten dürfte auch in diesem Fall eine Erhöhung der Reaktionskonstante verursachen[32], während die bevorzugte Hydrolyse von 1,4-Bindungen eine Verarmung an solchen Bindungen und damit eine Erniedrigung der Reaktionskonstante zur Folge haben müßte. Offenbar überwiegt der erstere Effekt. Tatsächlich tritt, wie bereits oben erwähnt, im Verlauf der Hydrolyse eine geringfügige Erniedrigung des Verzweigungsgrades ein. Allerdings ist der Hydrolysegrad im Falle solcher partieller Hydrolysate immer sehr gering ($\leqq 2{,}0\%$). Es wäre sicher lohnend zu untersuchen, inwieweit die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse vom Verzweigungsgrad des verwendeten Dextrans abhängt und in welcher Weise sich der Verzweigungsgrad bei höheren Hydrolysegraden verändert.

[32] Unseres Wissens bestehen in der Literatur keinerlei Angaben über eine 1,6-α-Glukosidoglukose, so daß wir von dem analogen Verhältnis Zellobiose-Zellulose und Maltose-Stärke schließen.

Beitrag zur Kenntnis des Systems $CaO + SiO_2$ I.

Von

Branko S. Brčić.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Ljubljana.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. November 1953.)

Es wird das System starr-starr $CaO + SiO_2$ behandelt. Die SiO_2-Komponente wird bei dieser Synthese unverändert belassen. Als Ausgangsmaterial für das CaO wird $Ca(OH)_2$ verwendet und seine Aktivität durch Zusatz von $Ca(NO_3)_2$ erhöht. Der Einfluß der Ofentemperatur, der Rohrlänge sowie der Zusammensetzung und Vorpressung der Mischung der Ausgangsmaterialien wird untersucht. $Ca(NO_3)_2$ wird fallweise durch NaCN, KJO_3 bzw. $LiNO_3$ ersetzt. Nach den gleichen Prinzipien wird ein Feldspataufschluß durchgeführt. Alle diese Versuche zeigen, daß $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$ und $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Zusätze eine raschere Umsetzung bei niederen Temperaturen ermöglichen.

Wie bekannt, war im Reaktionstyp starr-starr das System $CaO + SiO_2$ bereits Gegenstand umfangreicher Studien[1]. Dabei wurde als CaO-Komponente stets entweder das Oxyd oder das Kalziumkarbonat verwendet, dessen P_{CO_2} im Temperaturintervall 550 bis 897° C von 0,03 bis 760 mm Hg wächst. Im Gemenge mit SiO_2 zerfällt das Karbonat rascher, ohne chemische Einwirkung seitens SiO_2[2]. Es handelt sich also um eine Erscheinung, wie sie uns bereits aus anderen gründlich bearbeiteten Systemen bekannt ist[3]. Allgemein wird angenommen (*Turner*

[1] *J. A. Hedvall*, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, S. 202ff. und dort zitierte Literatur. Leipzig: Barth. 1938. — *G. F. Hüttig* im Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 318ff. (besonders 449) und dort zitierte Literatur. Wien: Springer-Verlag. 1943.

[2] *W. Maskill, G. H. Whiting* und *W. E. S. Turner*, Trans. Sos. Glass. Techn. **16**, 94 (1932) und auch *J. E. Stanworth*, ebenda **21**, 155 (1937).

[3] *H. Kittel* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. Chem. **219**, 256 (1934). — Siehe auch *G. F. Hüttig*, l. c., Anm. 1, S. 555.

und Mitarbeiter, *Hild* und *Trömel*), daß ein im System aus dem Karbonat entstandenes CaO eine größere Reaktivität zeigt als ein reines CaO-Präparat[4]. Als SiO_2-Komponente wird üblicherweise kristallinischer Quarz verwendet (seltener Tridymit oder Cristobalit), hie und da aber auch das gefällte Oxyd, welches nach *Hild* und *Trömel* bedeutend rascher reagiert. Als niedrigste Temperatur, bei welcher aus der Löslichkeit des verwendeten SiO_2 in 2%iger HCl auf die Entstehung des Silikates geschlossen werden kann, führen *Turner* und seine Mitarbeiter zirka 600° C an. Im Intervall bis 800° C beträgt die Löslichkeit des SiO_2 einige Prozente, wogegen bei 1100° C bereits zirka 20% erreicht werden.

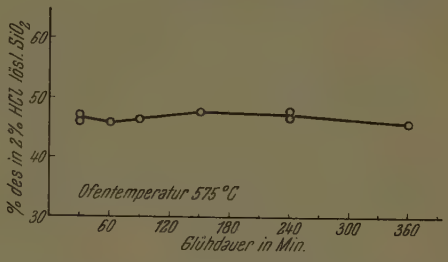


Abb. 1. Der Verlauf der Silikatsynthese bei der Zusammensetzung SiO_2 + $Ca(OH)_2$ + 0,1 $Ca(NO_3)_2$.

Um die Synthese des Kalziumsilikates bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen, bemühte ich mich — unter Benützung der Literaturangaben[5] — beide Komponenten (CaO + SiO_2) in soweit als möglich aktivem Zustande als Ausgangsmaterial heranzuziehen. Bei der SiO_2-Komponente war wohl nicht viel Neues zu suchen. Ich entschloß mich mit natürlichem t-Quarz bei seinem Umwandlungspunkt 575° C zu arbeiten, wobei sich das Oxyd — nach *Hedvall*[6] — durch eine erhöhte Reaktivität auszeichnen müßte. Um so interessanter war die CaO-Komponente. Vom aus Hydroxyd hergestellten CaO war ja keine besondere Aktivität zu erwarten[7], immerhin war die Feststellung

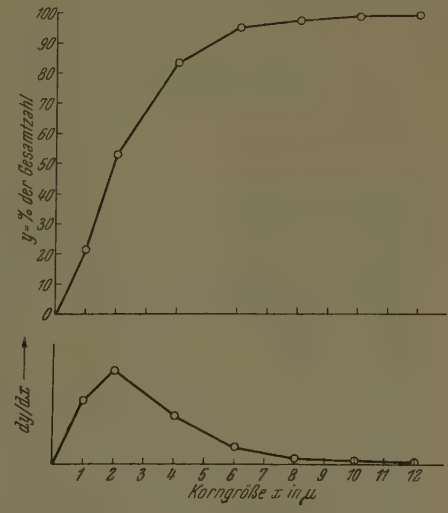


Abb. 2. Korngrößenverteilung des Siliziumdioxyds.

[4] *K. Hild* und *G. Trömel*, Z. anorg. Chem. **215**, 333 (1933) und *W. E. S. Turner*, l. c., Anm. 2.

[5] L. c., Anm. 1.

[6] *J. A. Hedvall* im Handbuch der Katalyse, Bd. VI. S. 600 ff. Wien: Springer-Verlag. 1943. — *G. F. Hüttig*, ebenda, S. 374.

[7] *G. F. Hüttig* und *A. Arbes*, 28. Mittlg., Z. anorg. Chem. **191**, 164 (1930); auch l. c., Anm. 1, S. 506.

Feitknechts[8] über die Unterschiede der Eigenschaften von topochemisch entstandenen Kalziumoxyden, welche bei gleichen Bedingungen durch Glühen aus Karbonat, Oxalat, Hydroxyd oder Nitrat entstehen, interessant.

Wie aus den im folgenden angeführten Versuchen ersichtlich ist, erhält man beim Arbeiten mit einem Gemenge im Verhältnis $SiO_2 + 2\,Ca(OH)_2 + 0{,}2\,Ca(NO_3)_2$ und nach $^1/_2$- bis 1stündigem Glühen eine Umsetzung von mehr als 80% der Oxyde in einem Gemenge von Di- und Trikalziumsilikat. Wir wählten ein solches Verhältnis der Oxyde, weil es, bei Vernachlässigung des Zusatzes von $0{,}2\,Ca(NO_3)_2$, dem Mengenverhältnis entspricht, welches Dikalziumsilikat geben sollte. Dieses Produkt entsteht nach *Jander*[9] stets als erstes bei der Umsetzung im System $SiO_2 + CaO$ ohne Rücksicht auf die molaren Beziehungen der Oxyde. Das Arbeiten mit einem Gemenge im Verhältnis $SiO_2 + Ca(OH)_2 + 0{,}1\,Ca(NO_3)_2$ ergab auch nach 6stündigem Glühen nicht mehr als 46 bis 47% in 2%-iger HCl lösliches SiO_2 (Abbildung 1[10]).

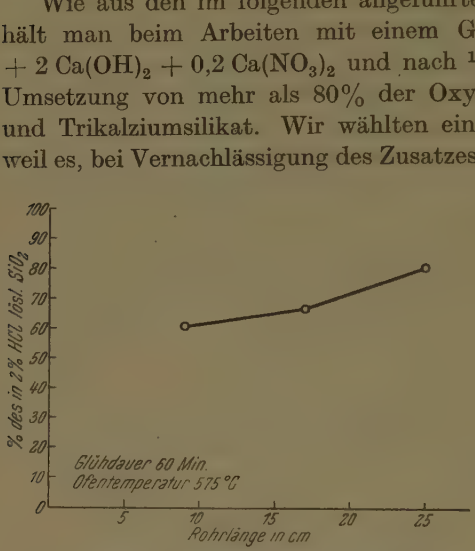


Abb. 3. Einfluß der Rohrlänge auf die Entstehung von in 2%iger HCl löslichem SiO_2.

Die verwendeten Chemikalien wurden, soweit sie nicht puriss. p. a. waren, vorher analysiert[11]. Röntgenographisch wurde festgestellt, daß das $Ca(OH)_2$ kristallinisch und der Quarz als Tieftemperaturmodifikation anzusehen war. Mit Ausnahme des Quarzes waren alle verwendeten Komponenten äußerst fein dispergiert. Der Quarz wurde einer intensiven Naßmahlung unterzogen. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Teilchengröße auf die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der Reaktion im heterogenen System[12] wurde deren Dispersitätsgrad mikroskopisch festgelegt (Abb. 2).

Die Komponenten wurden im gegebenen Verhältnis in CO_2-freier Luft je $^1/_2$ Std. in der Reibschale gemischt. Das Gemenge (2 bis 3 g) wurde sowohl

[8] *W. Feitknecht* nach *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 726. Leipzig: Blecker & Erler. 1942.

[9] *W. Jander* und *E. Hoffmann*, Z. anorg. Chem. **218**, 211 (1934). — *W. Jander*, Angew. Chem. **47**, 335 (1934).

[10] Die Angaben für diese und alle folgenden Abbildungen wurden der Diplomarbeit *M. Pleničar* entnommen.

[11] Der verwendete Quarz aus dem Bergwerk Novo mesto enthält nach der Naßmahlung die folgenden Verunreinigungen: Glühverlust 0,16%, R_2O_3 0,25%, davon Fe_2O_3 0,12%, CaO 0,20%, MgO Spuren. Das Kalziumhydroxyd Merck enthält: CO_2 0,58%, SiO_2 0,20%, R_2O_3 0,17%, MgO 0,69%, SO_3 0,12%, Cl Spuren.

in Pulverform als auch in gepreßten Zylindern (⌀ 3 mm, Höhe 3 bis 5 mm) in einseitig geschlossenen Glas- oder Porzellanröhren geglüht. (Nur beim Durchblasen gereinigter trockener Luft wurden offene Rohre benutzt.) Die Röhren wurden in den kalten Muffelofen eingelegt und nach Erreichung von 575° C (gewöhnlich 20 bis 30 Min.) bei dieser Temp. weiter geglüht. Die Rohre wurden noch heiß dem Ofen entnommen und entleert. Die gewonnenen Produkte wurden bis zur Analyse im Exsikkator aufbewahrt.

Beim Arbeiten mit dem Gemenge der Zusammensetzung 9 (siehe Tabelle 1) begann die Entwicklung von Stickstoffoxyden bereits bei zirka 450° C. Es konnte im Schmelzmikroskop beobachtet werden, daß handgepreßte Pastillen derselben Zusammensetzung bereits bei 400° C zu „atmen" begannen, was normalerweise als Zeichen des Reaktionseinsatzes zu betrachten wäre.

Aus Mangel an Reagenzien wurde anfangs bei der Analyse des Glühproduktes nur der Gehalt an SiO_2 festgelegt, welcher in 2%iger HCl löslich war. Die Probe wurde gut vermahlen (ohne Rückstand auf Sieb 10000 Maschen/cm²), davon 0,5 bis 0,8 g mit 400 ml 2%iger HCl begossen und 10 Min. gekocht. Darauf wurde die Suspension filtriert (Schleicher & Schüll-Blauband) und im unlöslichen Teil sowie im Filtrat nach bekanntem Verfahren der SiO_2-Gehalt ermittelt. Ebenso wurde das geglühte Quarzpulver untersucht.

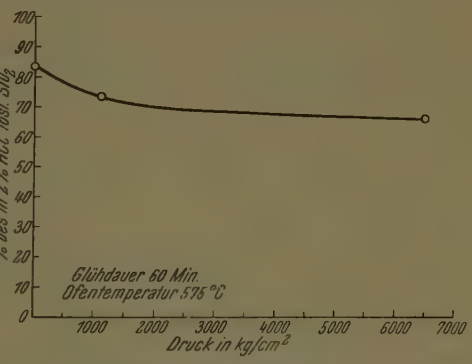


Abb. 4. Der Einfluß der Vorpressung auf den Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO_2.

Bei späteren Totalanalysen wurde der Anteil an Kalziumoxyd, welcher nicht in Reaktion trat, nach *B. Franke*[13] bestimmt, wogegen die weitere Analyse nach *Jander-Hoffmann*[14] ausgeführt wurde. Die Analyse des unter obigen Bedingungen einem 1stünd. Glühen unterworfenen Produktes ergab, daß vor allem Di- und Trikalziumsilikat im Verhältnis von zirka 1 : 2 entstanden sind. Außerdem waren im Glühprodukt die Verunreinigungen der verwendeten Komponenten und Spuren von nicht reagierendem Nitrat bzw. Nitrit vorhanden (mit Diphenylamin mit 0,003% NO_2-Ion bestimmt). Die Menge des bei mehreren Synthesen freigebliebenen CaO bewegte sich in den Grenzen von 4 bis 5%, die des SiO_2 von 5 bis 5,5%. Der Glühverlust bei 900° betrug 2,5%.

Die *Debye-Scherrer*-Röntgenanalyse des Glühproduktes zeigt laut Befund des physikalischen Institutes der Slov. Akademie f. W. u. K. vor allem Linien des α-Dikalziumsilikats (dabei sind nicht die Angaben *Trömels*[15] berücksichtigt).

[12] *W. Jander*, Z. anorg. Chem. **163**, 1 (1927). — *N. A. Toropov, A. M. Ginstling* und *I. G. Luginina*, Doklady Akademii Nauk SSSR (N. S.) **84**, 293 (1952).

[13] *B. Franke*, Z. anorg. Chem. **247**, 180 (1941).

[14] *W. Jander* und *E. Hoffmann*, Angew. Chem. **46**, 76 (1933).

[15] *G. Trömel* und *H. Möller*, Zement-Kalk-Gips **5**, 235 (1952).

Als Vorversuche (Angaben laut Diplomarbeit *V. Kosi*) (Tabelle 1) wurden Versuche mit handgepreßten, 6 Stdn. bei 575 ± 6 bzw. ± 11° C geglühten Pastillen der angeführten Gemenge mit nachstehendem Resultat ausgeführt:

Tabelle 1.

Nr.	Zusammensetzung des Gemenges	Glühtemp. °C	% des in 2% HCl löslichen SiO_2
1	$SiO_2 + 2\,CaO$	575 ± 11	0,8
2	$SiO_2 + 2\,Ca(OH)_2$	575 ± 11	4,3
3	$SiO_2 + 2\,Ca(NO_3)_2$	575 ± 6	39,5
4	$SiO_2 + 2\,Ca(OH)_2 + 0{,}1\,Fe_2O_3$	575 ± 11	3,9
5	$SiO_2 + 2\,Ca(OH)_2 + 0{,}2\,Fe(NO_3)_2$	575 ± 11	16,6
6	$SiO_2 + 2\,Ca(NO_3)_2 + 0{,}1\,Fe_2O_3$	575 ± 6	35,5
9	$SiO_2 + 2\,Ca(OH)_2 + 0{,}2\,Ca(NO_3)_2$	575 ± 6	77,5

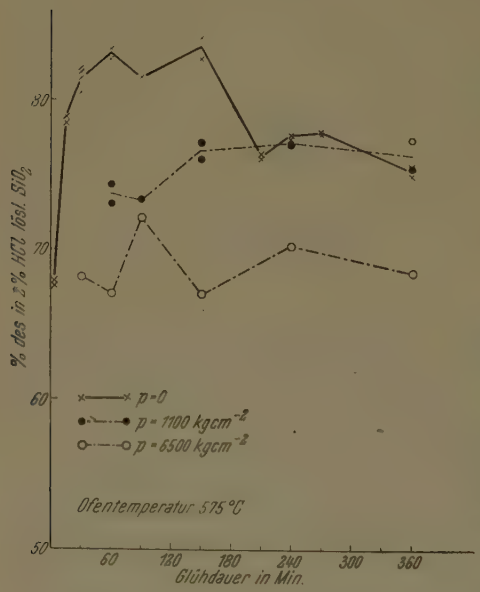


Abb. 5. Einfluß der Vorpressung und Glühdauer auf den Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO_2.

Vor dem Versuch 9 wurden noch die Versuche 7 und 8 derselben Zusammensetzung wie Nr. 3 bei 700 und 900° unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt. Der Prozentsatz an gebundenem SiO_2 betrug dabei 50 bzw. 53%.

Wie bekannt[16], stellt die Zersetzung einer Substanz der Type $AB_{starr} \rightarrow A_{starr} + B_{gasförmig}$ eine Aufeinanderfolge vieler Einzelvorgänge dar. Weil in unserem Fall beide Verbindungen, welche die CaO-Komponente liefern, dieser Type angehören, untersuchten wir wenigstens grundsätzlich den Einfluß der Länge der Reaktionsröhre (Abb. 3) sowie des vorangegangenen Pressens der Substanz (Abb. 4) auf unsere Synthese. Bei allen Versuchen wurde das Gemenge der Zusammensetzung 9 (Tabelle 1) verwendet, die Rohre wurden 16 cm tief in den Ofen eingelegt. Beim Versuch (Abb. 4) hatten alle Rohre eine Länge von 25 cm.

Vergleicht man die beim Glühen des Gemenges 9 in 25 cm langen

[16] *G. F. Hüttig*, l. c., Anm. 1, S. 502, und die dort zitierte Literatur.
[17] L. c., Anm. 1.

Röhren erzielten Resultate (Versuch Nr. 12) mit jenen in der angeführten Literatur veröffentlichten[17], so bemerkt man, daß in unserem Falle eine weitaus vollkommenere Umsetzung stattfand. Um uns zumindest im groben über die Beständigkeit der Zwischenzustände zu orientieren, welche stets bei der Reaktion aktiver Komponenten entstehen, untersuchten wir den Einfluß des vorangegangenen Pressens der Substanz auf die anfallende Menge von in 2%iger HCl löslichem SiO_2, sowie eventuelle Unterschiede bei längerer Glühdauer. (Bei gleichbleibenden übrigen Bedingungen wie nach Versuch 12.) Die Angaben in Abb. 5 weisen auf eine relative Beständigkeit der erzielten Produkte hin, regen aber auch zu weiteren Untersuchungen über den Verlauf der Synthese und der Zwischenzustände an.

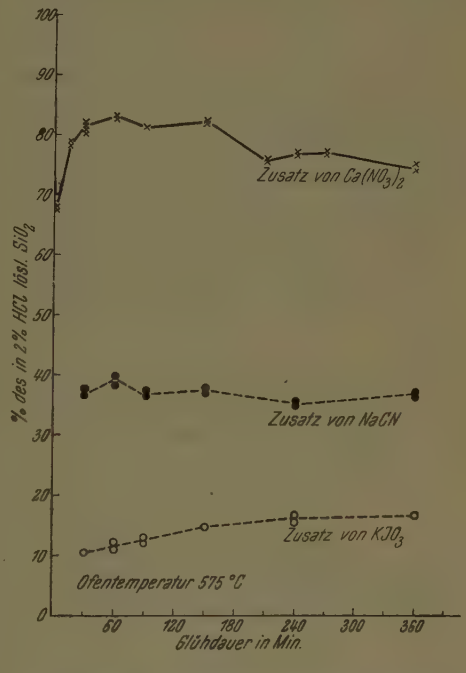


Abb. 6. Einfluß der schmelzbaren, nahezu unzersetzbaren Komponente auf den Verlauf der Synthese.

Den Einfluß der Vorpressung untersuchten wir auch am Gemenge 2 (Tabelle 1). Das gepulverte Gemenge wurde in 25 cm lange Röhren eingeschüttet und 60 bzw. 90 Min. bei einer Temp. von 575 ± 6° C geglüht. Der Anteil an gebundenem SiO_2 betrug im ersten Falle 16,3%, im zweiten 13,2%. Ein Versuch im Verhältnis SiO_2 + 2,2 $Ca(OH)_2$ ergab eine etwas kleinere Ausbeute.

Fallweise wird noch die veraltete These hervorgehoben, derzufolge es für eine Umsetzung notwendig ist, daß sich wenigstens eine Komponente im geschmolzenen oder aufgelösten Zustand befinde. Demgemäß wiederholten wir unsere Versuche (Bedingungen 12) derart, daß wir das $Ca(NO_3)_2$ durch eine Substanz ersetzten, welche zwar ungefähr den gleichen Schmelzpunkt aufweist, sich jedoch bei den Versuchsbedingungen nicht zersetzt. Obwohl die Verbindungen KJO_3 und NaCN nach den Literaturangaben[18] bei Schmelztemp. als beständig angeführt werden, zeigten sie bei unserem Gemenge schwache Zersetzungserscheinungen

[18] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 235 und 246. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

(Cyanid stärker als Jodat). Der Synthesenverlauf bei deren Anwesenheit ist aus der Abb. 6 ersichtlich.

Bei der gleichen Synthese ersetzten wir $Ca(NO_3)_2$ mit der äquimolaren Menge $LiNO_3$, welches unter den gegebenen Bedingungen analog zerfällt, und erzielten damit eine 74%ige Umsetzung. Bei Verwendung von kristallisiertem Cu-Nitrat wurden nur 48,2% umgesetzt. Sein Verhalten entsprach nicht jenem der übrigen angeführten Salze.

Nach demselben Grundsatz verfuhren wir beim Aufschluß von Feldspat zur Gewinnung von wasserlöslichen K- und in verd. HCl löslichen Al-Verbindungen. Auch dabei konnten wir eine unverhältnismäßig höhere Reaktivität des aus dem Hydroxyd gewonnenen CaO bemerken, falls im gegebenen Verhältnis (0,1 Mol, noch nicht als optimal festgelegt) $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$ oder $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ beigemengt und bei Zersetzungstemperaturen dieser Salze, somit bei 575, 800, bzw. unter 1000° C gearbeitet wird. Deshalb meinen wir, daß durch Zusatz eines solchen Salzes und bei Anwendung seiner spezifischen Zersetzungstemp. ein besonders aktiver Zustand geschaffen wird, welcher eine rasche Umsetzung bei niedriger Temperatur ermöglicht.

Beitrag zur Kenntnis des Systems $CaO + SiO_2$ II.

Von

Branko S. Brčić.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Ljubljana.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. November 1953.)

Wie in der vorhergegangenen Arbeit werden auch hier die Bedingungen des Reaktionsverlaufes $SiO_2 + 2\ Ca(OH)_2 + 0{,}2\ Ca(NO_3)_2$ untersucht. Der in der vorhergehenden Arbeit gefundene Einfluß der Reaktionsrohrlänge wird auf seine Wirkungsweise hin näher erforscht und der Einfluß der Rohratmosphäre diskutiert.

Die Bedingungen, unter welchen die früher beschriebene Synthese im System: $SiO_2 + 2\ Ca(OH)_2 + 0{,}2\ Ca(NO_3)_2$ verläuft (siehe die vorhergehende Arbeit), können eigentlich nicht in den das einfache Schema $A_{starr} + B_{starr} \rightarrow AB_{starr}$ eingereiht werden.

Wie bekannt, zerfällt das $Ca(OH)_2$ selbst bereits bei 450° C in Wasserdampf und CaO. Ohne Rücksicht darauf, wie dieser Zerfall zu den Bedingungen, wie sie bei unserer Synthese bestehen, verläuft, muß doch berücksichtigt werden, daß der größte Teil des Wasserdampfes in der Atmosphäre des Reaktionsrohres verbleibt und daß sich im Gemenge zwar kleine, doch immerhin berücksichtigungswürdige Mengen von $Ca(NO_3)_2$ befinden, welche an und für sich bei zirka 500° C im Beisein von Wasserdampf in Oxyde oder basische Salze und Stickstoffoxyde (vor allem NO_2) zerfallen würden. Schon vorher erwähnte ich, daß sich letztere auch tatsächlich bei unserer Synthese bei zirka 450° C bemerkbar machen. Die Versuche einer Synthese in Röhren verschiedener Länge (siehe die vorhergehende Veröffentlichung) ergaben verschiedene Resultate, bei welchen der Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO_2 mit der Länge der verwendeten Versuchsröhre wächst.

Alle diese Tatsachen rechtfertigen die Annahme, daß die Rohratmosphäre bei dieser Synthese eine ausschlaggebende Rolle spielt. Ähnliche Erscheinungen wurden schon von *Hüttig*[1] und *Hedvall*[2] vermerkt. *Jander*[3] stellte fest, daß der Wasserdampf im System CaO + SiO_2 die Zahl der reaktionsfähigen Teilchen 8,5mal erhöht. Auf Grund seiner Versuche stellt *Forestier*[4] die These auf, daß die Wirkung der Gase in der Ofenatmosphäre um so stärker zum Ausdruck kommt, je höher ihre Siedetemperatur liegt, was ja nur wieder ihren adsorptiven Eigenschaften entspricht.

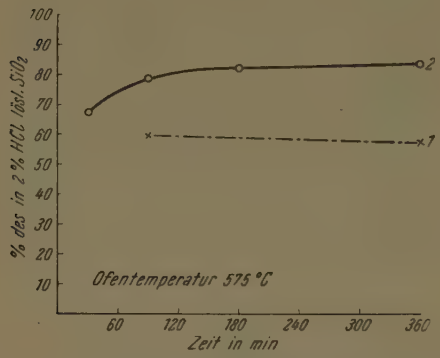


Abb. 1. Einfluß der Ofenatmosphäre auf den Verlauf der Synthese.
Kurve 1: Glühen in reiner Luft. — Kurve 2: Glühen in der Ofenatmosphäre.

Wir führten deshalb eine gleiche Synthese (Versuch 9 oder 12) in offener Röhre durch, wobei während des Versuchs ein gemäßigter Strom trockener, reiner Luft durchgeblasen wurde. Obwohl die Anzahl der Punkte auf der Kurve 1 nicht hinreichend ist, läßt die Abb. 1 doch den Schluß zu, daß nach einem ungefähr gleichen Anfang die Kurven 1 und 2 gerade in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Auch im Falle des Durchblasens von reiner Luft ist der Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO_2 fast 4mal größer als bei alleiniger Anwendung von $Ca(OH)_2$, bzw. ungefähr 2mal größer als bei Verwendung von $Ca(NO_3)_2$ allein, beides bei unveränderter Ofenatmosphäre.

Die obigen Versuche rechtfertigen die These, daß es sich bei der beschriebenen Synthese um eigenartige Umstände handelt, bei denen auch die Ofenatmosphäre ihren Anteil hat. Der Wasserdampf, besonders aber die Stickstoffoxyde (NO_2) verbinden sich bei 575° C nicht mit CaO, haben aber eine genügend große Affinität (Saugwirkung durch chemische Affinität) zu den frischen Oberflächen des entstandenen Oxydes und fördern hierdurch den Reaktionsablauf. Vielleicht spielt auch der Sauerstoff in statu nascendi dabei eine Rolle[5]. Auch bei Anwendung der übrigen Salze wäre eine analoge Wirkung zu erwarten.

---

[1] *G. F. Hüttig, S. Cassirer* und *E. Strotzer*, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936). — Siehe auch *G. F. Hüttig* im Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 567. Wien: Springer-Verlag. 1943.

[2] *J. A. Hedvall* und Mitarbeiter, Glastechn. Ber. **20**, 34 (1942).

[3] *W. Jander* und *W. Stamm*, Z. anorg. Chem. **190**, 65 (1930).

[4] *H. Forestier* und Mitarbeiter, Bull. soc. chim. France **1949**, D. 146.

[5] *J. A. Hedvall*, Kolloid-Z. **104**, 198 (1943).

Stoffwechselprodukte einzelner Gewebekulturen.

Von

L. Stockinger und **H. Enzl,**

Histologisches Institut der Universität Wien,

und

E. Broda, L. Sverak und **O. Suschny,**

I. Chemisches Laboratorium und II. Physikalisches Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. November 1953.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, unter Verwendung von radioaktivem Zucker den Stoffwechsel einzelner tierischer Deckglas-Gewebekulturen zu erforschen. Die Mengen an freien Stickstoffbasen und Aminosäuren, Eiweißkörpern, Fettstoffen und Kohlendioxyd, die durch die Kultur im Laufe eines zweitägigen Wachstums gebildet werden, wurden bestimmt. Auch ein Teil der freien Karbonsäuren wurde erfaßt. Insgesamt wurden im Durchschnitt pro Kultur aus den dargebotenen $2 \cdot 10^{-6}$ g Zucker etwa $2 \cdot 10^{-8}$ g in Form der bisher erfaßten Stoffwechselprodukte assimiliert.

Einleitung.

Wir haben früher über eine Methode[1] berichtet, mit deren Hilfe der Stoffwechsel einzelner Deckglas-Gewebekulturen tierischen Ursprungs gemessen werden kann, obgleich die Trockenmasse einer solchen Kultur größenordnungsmäßig nur $^1/_{100}$ mg beträgt. Nach dieser Methode wird der Kultur mit Radiokohlenstoff markierter Zucker besonders hoher spezifischer Aktivität zugeführt. Nach Abschluß einer Wachstumsperiode (48 Stdn.) wird die Kultur — gegebenenfalls unter Trägerzusatz — chemisch in Fraktionen zerlegt und die Radioaktivität der Fraktionen einzeln bestimmt. Zu diesem Zweck werden die Fraktionen nach *van Slyke* naß verascht und der Radiokohlenstoff in die Form von Bariumkarbonat

[1] *O. Suschny, E. Broda, L. Sverak, H. Bilek, O. Feldstein, L. Stockinger* und *H. Madl*, Mh. Chem. **83**, 1091 (1952).

gebracht. Aus diesem wird die zur Füllung des Gas-*Geiger*-Zählrohres notwendige Kohlensäure entwickelt. Die Radioaktivität jeder einzelnen Fraktion zeigt dann an, in welchem Maß das Gewebe den dargebotenen Zucker in die Substanzen umgewandelt hat, die der betreffenden Fraktion angehören.

Seither ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Zuckern hoher spezifischer Aktivität beschrieben worden[2]. Schließlich wurde in der Zwischenzeit auch das für diese Untersuchungen angewandte Verfahren zur Messung sehr kleiner spezifischer Aktivitäten mit dem Gas-*Geiger*-Zählrohr veröffentlicht[3].

Unsere ersten Versuche[1] hatten dem Nachweis gedient, daß das Gewebe während der zweitägigen Wachstumsperiode tatsächlich eine meßbare Menge Radiokohlenstoff aufnimmt und in Gewebebestandteile einbaut. Es wurden dabei damals, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch zurückgehaltenen Zucker mit Sicherheit zu verhindern, nur die in Wasser unlöslichen Gewebebestandteile erfaßt.

In vorliegender Arbeit soll nun über weitere Versuche berichtet werden, bei denen auch wasserlösliche Stoffwechselprodukte der Analyse unterworfen wurden. Im gegenwärtigen Stadium, in dem hauptsächlich das Arbeitsverfahren weiter entwickelt werden sollte, wurden Bestimmungen wohldefinierter individueller Stoffe noch nicht vorgenommen; vielmehr wurden Gruppen von Stoffwechselprodukten, wie sie bei der Auftrennung in Fraktionen zunächst anfallen, gemeinsam bestimmt.

Die Gruppen sind in unserer vorläufigen Bezeichnungsweise 1. die freien Basen und Aminosäuren, 2. die Fettstoffe, 3. die freien Karbonsäuren und 4. die Eiweißkörper. Unter dem Begriff „Fettstoffe" soll in diesem Zusammenhang die Gesamtheit der in den Geweben vorkommenden, in Fettlösungsmitteln wesentlich besser als in Wasser löslichen Stoffe verstanden werden. Außerdem wurde die im Stoffwechsel gebildete Kohlensäure bestimmt.

Gewebezüchtung.

Die Kulturen stammten ausnahmslos von embryonalen Hühnchen. Nach 8- bis 10tägiger Bebrütung der Eier wurden Gewebe aus dem Herzen, den Extremitäten oder der Schädelkapsel explantiert. Das Explantat wurde in den letzten beiden Fällen durch mehrere Passagen bis zur morphologischen Entdifferenzierung gezüchtet. Diese Kulturen wurden bei der Umbettung in zwei gleiche Teile geschnitten. Der eine Teil diente als Versuchs-, der andere als Kontrollkultur. Durch Vergleich mit den Kontrollen sollte festgestellt werden, ob die radioaktive Lösung auf Grund eines eventuellen Gehaltes an Verunreinigungen die Kultur schädigte.

[2] *L. Sverak, O. Suschny* und *E. Broda*, Mh. Chem. **84**, 931 (1953).
[3] *G. Rohringer* und *E. Broda*, Z. Naturforsch. **8 b**, 159 (1953).

Der radioaktive Zucker (gleiche Teile Glukose und Fruktose) gelangte in Ringerlösung zur Anwendung; als Vergleichslösung diente Ringerlösung mit inaktiver Glukose.

Die Herzkulturen dagegen wurden sofort bei der Explantation zum Teil mit der radioaktiven Versuchslösung angelegt, wobei gleichartige, mit der inaktiven Ringerlösung angesetzte Kulturen als Kontrollen dienten.

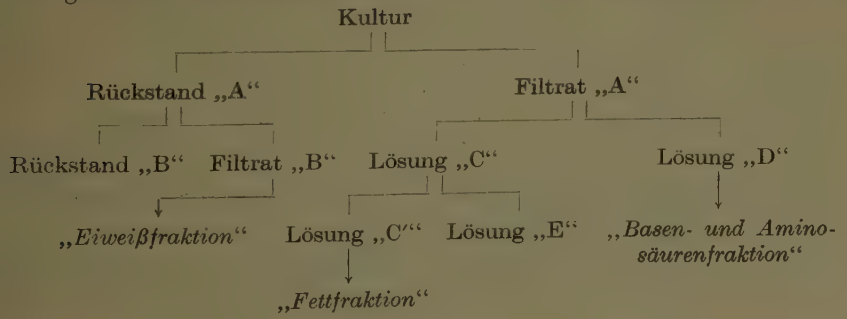
Bei der hier angewendeten Deckglas-Methode werden immer nur 1 Tropfen Hühnerplasma und 1 Tropfen Embryonalextrakt als Kulturmedium verwendet. Für Versuche mit derartigen Kulturen wird noch ein 3. Tropfen mit der Versuchs- bzw. Kontrollösung zugesetzt. Wir nennen daher solche Kulturen „Dreitropfenkulturen". Die Explantate wachsen also in einer sehr kleinen Menge von Kulturmedium.

In einer Reihe von Vorversuchen wurde die Unschädlichkeit der radioaktiven Lösung geprüft. Erst nach Ausschaltung aller Begleitstoffe, die schädlich wirken können, wurden die Kulturen hergestellt, deren Analyse im folgenden beschrieben ist; die nach unserem Verfahren[2] hergestellten Zuckerlösungen sind unschädlich. Die Beurteilung des Wachstums bzw. der Schädigung der Kulturen erfolgte bei den bisherigen Versuchen stets durch Vergleich mit den Kontrollen. Es wurde die Größe des Randschleiers abgeschätzt, den die auswachsenden Bindegewebszellen bilden, weiter die Dichte der Lagerung der einzelnen Zellen sowie auch deren Zustand (Verfettung, Vakuolisierung usw.). Von einer quantitativen Auswertung wurde im gegenwärtigen Stadium abgesehen.

Nach 48- bis 72stündigem Aufenthalt im Brutschrank stellen die Kulturen ihr Wachstum ein. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Kulturen zur chemischen Verarbeitung weitergegeben, da bei längerer Inkubationszeit Degenerationserscheinungen auftreten.

Chemische Aufarbeitung.

Nach beendeter Inkubation wurden die Kulturen gemeinsam mit dem gesamten Kulturmedium, das derart insbesondere für Eiweißkörper und Aminosäuren als Träger dient, homogenisiert und in ein Gemisch von Alkohol (10 ccm) und Äther (3 ccm) eingebracht. In diesem Gemisch können die Kulturen längere Zeit aufbewahrt werden. Die Aufarbeitung der Kulturen erfolgte nach dem Schema:



Die homogenisierte Aufschlemmung der Kultur wurde 1 Std. bei 50° C am Rückfluß erwärmt. Dann wurde die Außentemperatur gesteigert, bis die Hauptmenge des Äthers entfernt war. Nun wurden 2 ccm einer Lösung von 5 g Fett pro Liter CCl_4 zugesetzt und weitere 14 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Schließlich wurde vom Rückstand abfiltriert, dieser Rückstand „A" noch 2mal mit je 1 ccm Alkohol nachgewaschen und der Waschalkohol dem Filtrat zugefügt. Der Rückstand „A" enthält neben geringen Mengen adsorptiv festgehaltenen hochaktiven Zuckers hauptsächlich Eiweiß.

Da sich einerseits der Zucker aus dem Eiweißniederschlag schwer vollständig entfernen läßt, anderseits aber schon geringste Spuren des Radiozuckers die Resultate verfälschen würden, wurde das Eiweiß nicht direkt bestimmt, sondern vorerst zu Aminosäuren abgebaut. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand „A" 16 Stdn. in 5 ccm 6 n HCl am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Von den dabei entstandenen Huminsubstanzen wurde abfiltriert. Dieser Rückstand „B", in dem sich fast keine Aktivität mehr nachweisen ließ, wurde verworfen.

Das Filtrat „B" wurde zunächst bei niederer Temperatur im Vakuum von HCl befreit und sodann auf eine aus zwei mit je zirka 2 g Kationenaustauscher (Dowex 50) gefüllten Segmenten bestehende Säule aufgebracht. Nun wurde mit Wasser nachgewaschen, bis im letzten Waschwasser keine störende Aktivität mehr nachzuweisen war. Erst dann wurden beide Segmente getrennt mit 1 n HCl behandelt. Mit 100 ccm HCl konnten im Laufe von 18 bis 24 Stdn. etwa 90 bis 95% der Hydrolyseprodukte eluiert werden. Im unteren Segment („Kontrollsegment") wurde nur etwa ein Zehntel der Gesamtaktivität gefunden. Die Aktivität des Eluats wurde als die der „Eiweißfraktion" bezeichnet.

Das Filtrat vom Rückstand „A" (Filtrat „A") enthielt neben der Hauptmenge des nicht aufgenommenen Radiozuckers („Restzucker") die freien Aminosäuren und alkohollöslichen Peptide sowie die Fettstoffe und freien Karbonsäuren, schließlich auch die Stickstoffbasen der Kultur. Zur Trennung der Fettstoffe von den wasserlöslichen Stoffen wurde wiederholt zwischen organischer und wäßriger Phase geschieden. Zwischendurch wurde, um die Herstellung des Verteilungsgleichgewichtes und insbesondere den Austausch noch zurückgehaltenen Radiozuckers gegen inaktiven Zucker zu gewährleisten, in homogene Phase überführt.

Dazu wurde dem Filtrat „A" in einem Scheidetrichter zunächst 2 ccm 0,5%iger inaktiver wäßriger Glukoselösung (als Rückhalteträger) zugefügt; die Flüssigkeit bleibt dabei noch homogen. Dann wurde zur Entmischung mit 10 ccm Wasser versetzt. Die untere, organische Phase „C" wurde abgelassen, die wäßrige Phase „D" 2mal mit je 1 ccm CCl_4 nachgewaschen und die Waschflüssigkeit der Lösung „C" hinzugefügt. Diese wurde sodann selbst noch mit 10 ccm Wasser gewaschen und das Waschwasser mit Lösung „D" vereinigt. Nun wurden zur Lösung „C" 4 ccm der wäßrigen Glukoselösung zugesetzt und das Ganze mit 20 ccm Alkohol wieder in eine homogene Phase gebracht. Dann wurde wieder mit 20 ccm Wasser entmischt. Die so erhaltenen Lösungen C′ und E wurden wie oben gewaschen. Das letzte Waschwasser der Lösung C′ muß praktisch inaktiv sein. Diese Lösung enthält nur noch die Fettstoffe der Kultur und Trägerfett. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man also die „Fettstoff-Fraktion". Die Verluste an Fettstoffen kann man angenähert bestimmen, indem man die Ausbeute an Gesamtfett mit der Menge des zugesetzten Trägerfettes vergleicht; sie erwiesen sich als unbedeutend. Die Lösung „E" muß einen

Teil der freien Fettsäuren neben Spuren Zucker enthalten haben. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Die Lösung „D" enthält die Hauptmenge des Restzuckers, die freien Aminosäuren und Stickstoffbasen, die alkohollöslichen Peptide sowie einen Teil der Karbonsäuren. Die Lösung wurde nach dem Einengen auf ein kleines Volumen analog dem Filtrat „B" behandelt. Es werden also nach dem Aufsetzen auf eine Kationenaustauschersäule die nichtionisierten Stoffe und die Karbonsäuren durch reichliches Durchwaschen entfernt. Sobald im letzten Waschwasser keine störende Aktivität mehr nachzuweisen war, wurde mit 1 n HCl eluiert („Basen- und Aminosäurefraktion"). Im gleichen Arbeitsgang können auch die Karbonsäuren durch eine Anionenaustauschersäule erfaßt werden, doch sind solche Versuche erst in Angriff genommen.

Einstweilen wurden jene freien Karbonsäuren, die unlösliche Bariumsalze liefern, nebenher in einer weiteren Versuchsreihe bestimmt, die hauptsächlich der Messung der Atmung der Kulturen diente. Einige Kulturen wurden zur Inkubation mit dem radioaktiven Zucker in abgeschlossenem Gefäß über NaOH in den Brutschrank eingeführt, um CO_2-Verluste zu vermeiden. Nach der Inkubation wurde jedes Gefäß unter Lauge geöffnet, die Kultur in 20 ccm 0,05 n NaOH homogenisiert und dann filtriert. Im Filtrat wurden durch Zusatz von $BaCl_2$ das gelöste Karbonat und ein Teil der Karbonsäuren ausgefällt. Mitgerissene Fettstoffe wurden durch Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Äther entfernt. Nun wurde in dem Veraschungskolben des Gerätes nach *van Slyke* im Vakuum mit Perchlorsäure versetzt. Das entstehende CO_2 wurde im Auffangkolben in NaOH aufgenommen und seine Aktivität bestimmt. Die perchlorsaure Lösung wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, der Äther nach gründlichem Waschen mit Wasser verdampft und die so gewonnene Säurefraktion auf Aktivität geprüft.

Ergebnisse.

Jeder einzelnen Kultur waren im Mittel etwa 0,002 mg Zucker in Form von Ringerlösung mit 0,01% Zuckergehalt zugesetzt worden. Der Zucker hatte eine spezifische Aktivität von $2{,}5 \cdot 10^8$ Zerfällen/Min. mg (= 113 Mikrocurie/mg). Insgesamt wurden 13 Versuche ausgeführt. Die erhaltenen individuellen Aktivitätswerte waren je nach Größe und Vitalität der Kulturen starken Schwankungen unterworfen. Daß es sich dabei aber hauptsächlich um echte Variabilität und nicht um Versuchs-

Tabelle 1. Aktivitäten der Fraktionen.

Fraktion	Aktivität min^{-1}	Zuckeraufnahme	
		mg	% der zugesetzten Menge
Freie Basen und Aminosäuren	730	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	0,15
Eiweiß	440	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,09
Fettstoffe	150	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	0,03
Freie Karbonsäuren (Teilwert)	1050	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	0,21
Kohlendioxyd	2200	$8{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,44
Summe	4570	$18{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,92

fehler handelt, wird durch die Beobachtung nahegelegt, daß die Aktivitätsverhältnisse in den verschiedenen Fraktionen von Kultur zu Kultur nicht allzusehr verschieden sind. Im Mittel erhielten wir in den erfaßten Fraktionen die Ergebnisse laut Tabelle 1.

Legt man den Berechnungen ein Gewicht der wasserfreien Kultur der Größenordnung von 0,01 mg zugrunde, dann beträgt die Gesamtaufnahme an dargebotenem Zucker zirka 0,2% des Eigengewichtes, entspricht also etwa dem 20fachen der zum Aufbau von wasserunlöslichen Gewebebestandteilen verwendeten Zuckermenge[1]. Die erhaltene Aktivität reicht auch für die wenigstens teilweise Zerlegung der Fraktionen in einzelne wohldefinierte Verbindungen hin.

Wir danken den Österreichischen Stickstoffwerken, Linz, sowie der *Sonnleithner*- und der *van 't Hoff*-Stiftung für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Raman- und Ultrarotspektren und Molekülsymmetrie der 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane.

Von

F. Wollrab und **A. Maschka.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Dezember 1953.)

Zur Überprüfung der von verschiedenen Autoren für die 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane vorgeschlagenen Konfigurationen werden aus den bekannten Ultrarotspektren der genannten Isomeren durch kritische Auswertung Frequenzmittelwerte bestimmt, die den entsprechenden Ramanspektren gegenübergestellt werden. Der Vergleich der bei den einzelnen Isomeren beobachteten Linienzahlen mit den theoretisch zu erwartenden und die Anwendung des theoretisch für die Punktgruppen D_{3d} und C_{2h} geforderten Alternativverbotes ergibt, daß die spektralen Befunde mit den von *Bastiansen* und Mitarbeitern[1a] vorgeschlagenen Konfigurationen in Einklang stehen.

I. Bisherige Strukturvorschläge für die Isomeren.

Bisher sind fünf 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane bekannt*, nämlich das α-, β-, γ-, δ- und ε-Isomere. Das erstmalig von *Bastiansen* und *Hassel*[1] isolierte und von diesen Autoren zunächst „ζ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan" benannte Isomere gehört nicht hierher; denn es erwies sich auf Grund der Untersuchungen von *Ellefsen* und Mitarbeitern[2] sowie von *Riemschneider*[2a] als ein 1,1′,2,4,4′,5-Hexachlorcyclohexan.

* Inzwischen ist auch ein sechstes Isomeres aufgefunden worden, wie sich aus folgenden Arbeiten ergibt: *R. Riemschneider, M. Spät, W. Rausch* und *E. Böttger*, Mh. Chem. **84**, 1068 (1953); *H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Galingaert, M. E. Griffing* und *E. R. Kerr*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4243 (1953); *O. Bastiansen* und *O. Hassel*, Mh. Chem. **85**, 303 (1954).

[1] *O. Bastiansen* und *O. Hassel*, Acta Chem. Scand. **1**, 683 (1947).

[2] *O. Ellefsen, O. Hassel* und *E. W. Lund*, Acta Chem. Scand. **4**, 1145 (1950).

[2a] *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. **6b**, 48, 339 (1951).

Die Beschreibung der Isomerieverhältnisse bei den Cyclohexanderivaten gründet sich auf die Vorstellungen über die Struktur der Cyclohexanmolekel. Bereits *Sachse*[3] erkannte, daß bei Zugrundelegung tetraedrischer Valenzwinkel am Kohlenstoffatom eine ebene Form der Cyclohexanmolekel ausgeschlossen werden muß und nur eine Sessel- oder eine Wannenform möglich ist. Durch eine Analyse des Schwingungsspektrums konnten *Kohlrausch* und *Stockmair*[4] eindeutig nachweisen, daß Cyclohexan in der Sesselform vorliegt. Zum gleichen Ergebnis kamen *Ramsay* und *Sutherland*[5] auf Grund einer Normalkoordinatenrechnung und *Wierl*[6] bzw. *Pauling* und *Brockway*[7] mit Hilfe der Elektronenbeugung.

Im sesselförmigen Cyclohexan gibt es zwei geometrisch verschiedene Arten von Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen und Liganden (Abb. 1), auf die schon *Kohlrausch*, *Reitz* und *Stockmair*[8] hinwiesen und die nach *Hassel* und *Viervoll*[9] wie folgt bezeichnet werden:

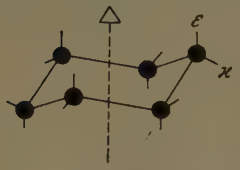


Abb. 1. Sesselform des Cyclohexans. △ ... dreizählige Drehachse.

a) Bindungen parallel zur dreizähligen Drehachse, „aufrechte Bindungen", *ε-Bindungen*.

b) Bindungen annähernd senkrecht zur dreizähligen Drehachse (der Winkel ist 109° 28′ statt 90°), „gestreckte Bindungen", *χ-Bindungen*.

Trotz der oben skizzierten Vorstellungen wird die Stereoisomerie der Cyclohexanderivate noch vielfach als cis-trans-Isomerie am ebenen Sechserring beschrieben; für das an jedem C-Atom einfach substituierte Cyclohexan wären in diesem (ebenen) Fall 9 Isomere möglich (vgl.[10, 11]).

Slade[12] wandte als erster die neuere Auffassung von der Struktur des Cyclohexans auf die Isomerie der 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane an und kam zu dem Schlusse, daß 16 Isomere möglich sind (vgl.[13]).

[3] *H. Sachse*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1363 (1890).

[4] *K. W. F. Kohlrausch* und *W. Stockmair*, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 382 (1936).

[5] *D. A. Ramsay* und *G. B. B. M. Sutherland*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 245 (1947).

[6] *R. Wierl*, Ann. Physik **8**, 521 (1931).

[7] *L. Pauling* und *L. O. Brockway*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1223 (1937).

[8] *K. W. F. Kohlrausch*, *A. W. Reitz* und *W. Stockmair*, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 229 (1936).

[9] *O. Hassel* und *H. Viervoll*, Acta Chem. Scand. **1**, 149 (1947).

[10] *H. Luther*, *H. Koelbel*, *E. Ruschenburg* und *F. Lampe*, Z. Naturforsch. **4 b**, 133 (1949).

[11] *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. I, Teil 2, S. 524.

[12] *R. E. Slade*, Chem. and Ind. **40**, 314 (1945); Endeavour **4**, 148 (1945).

[13] *R. Riemschneider* und *P. Geschke*, Angew. Chem. **65**, 390 (1953).

Da Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen für β-Hexachlorcyclohexan ein Symmetriezentrum ergaben (*Dickinson* und *Bilicke*[14]), schrieb *Slade*[12] diesem Isomeren die Struktur $\varkappa\varkappa\varkappa\varkappa\varkappa\varkappa$ zu[15]. Mit Hilfe von *Stuart*-Modellen gelangte er auch zu Vorstellungen über die Strukturverhältnisse bei den übrigen Isomeren, und zwar nahm er für das α-Isomere die Konfiguration $\varepsilon\,\varepsilon\,\varkappa\,\varkappa\,\varkappa\,\varkappa$, für das δ-Isomere die Konfiguration $\varepsilon\,\varkappa\,\varkappa\,\varepsilon\,\varkappa\,\varkappa$ und für das γ-Isomere die Konfiguration $\varepsilon\,\varkappa\,\varkappa\,\varkappa\,\varkappa\,\varkappa$ in Anspruch.

Kauer und Mitarbeiter[16] bzw. *Daasch*[17] kamen zu Ergebnissen, die von denen *Slades* teilweise abweichen; so schlugen sie z. B. für das ε-Isomere eine Wannenstruktur vor.

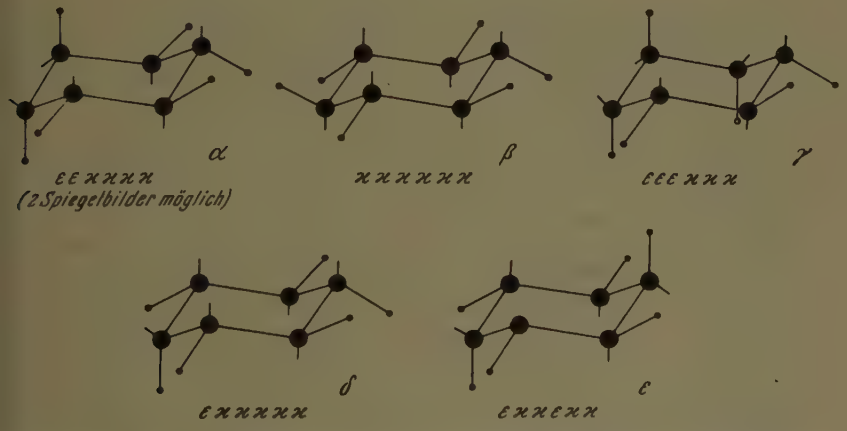


Abb. 2. Struktur der 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexanisomeren nach *Bastiansen* und Mitarbeitern[18].

Am besten fundiert erscheinen die von *Bastiansen* und Mitarbeitern[18] angegebenen Strukturen des α-, β-, γ-, δ- und ε-Isomeren. Diese Autoren zogen ihre Schlüsse nicht auf Grund von Modellbetrachtungen, sondern von Elektronenbeugungsversuchen. Ihre Resultate sind in Abb. 2 wiedergegeben; wie man sieht, ist nach *Bastiansen* und Mitarbeitern die Wannenform bei keinem Isomeren realisiert.

In Tabelle 1 sind die von den verschiedenen Autoren für die 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane vorgeschlagenen Strukturen zusammengefaßt.

---

[14] *R. G. Dickinson* und *C. Bilicke*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 764 (1928).

[15] Der Einfachheit halber wird im folgenden die *Hassel*sche Bezeichnungsweise durchgehend angewandt.

[16] *K. C. Kauer*, *R. B. DuVall* und *F. N. Alquist*, Ind. Eng. Chem. **39**, 1135 (1947).

[17] *L. W. Daasch*, Analyt. Chemistry **19**, 779 (1947).

[18] *O. Bastiansen*, *O. Ellefsen* und *O. Hassel*, Acta Chem. Scand. **8**, 918 (1949).

Tabelle 1. Die für die 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan-Isomeren vorgeschlagenen Konfigurationen.

Isomeres	*Slade*[12]	*Kauer* und Mitarbeiter[16]	*Daasch*[17]	*Bastiansen* und Mitarbeiter[18]
α	ε ε ϰ ϰ ϰ ϰ	—	—	ε ε ϰ ϰ ϰ ϰ
β	ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ	ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ	ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ	ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ
γ	ε ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ	—	—	ε ε ε ϰ ϰ ϰ
δ	ε ϰ ϰ ε ϰ ϰ	—	—	ε ϰ ϰ ϰ ϰ ϰ
ε	—	Wanne (unbestimmte Konfiguration)	Wanne (mehrere Konfigurationen)	ε ϰ ϰ ε ϰ ϰ

Tabelle 2. Raman- und Ultrarotspektrum von α-Hexachlorcyclohexan.

Raman[19]	UR
160 (0) ?	—
286 ($^1/_2$)	—
305 ($^1/_2$)	—
393 (1)	—
—	509 st
522 ($^1/_2$)	524 m
—	628 st
649 ($^1/_2$) ?	—
667 ($^1/_2$) ?	670 m
—	696 sst
706 (5)	708 m
—	740 schw
759 (2)	769 st
786 (0)	786 sst
—	795 sst
815 (0)	—
854 (1)	858 m
—	924 st
943 (0)	951 sst
1045 (0)	1046 schw
1098 ($^1/_2$)	1106 m
1174 (0) ?	—
—	1205 schw
1228 (0)	1225 st
1265 ($^1/_2$)	1263 m
1307 ($^1/_2$)	1313 m
1338 (0)	1349 m
1367 ($^1/_2$) ?	—
2951 ($^1/_2$)	—
—	2978 m
2989 ($^1/_2$)	—

Tabelle 3. Raman- und Ultrarotspektrum von β-Hexachlorcyclohexan.

Raman[19]	UR
194 (0)	—
268 ($^1/_2$)	—
307 (3)	—
—	511 sst
749 (5)	745 sst
—	777 m
791 (0)	787 m
818 (0)	814 m
854 (5)	—
—	905 m
—	922 m
—	932 m
—	1011 m
1020 (0)	1028 m
—	1047 st
1083 (2)	—
1170 (2)	—
—	1192 m
1204 ($^1/_2$)	—
—	1227 st
1295 ($^1/_2$)	—
—	1319 st
1334 ($^1/_2$)	—
1361 ($^1/_2$)	—
2900 (0) ?	—
2944 (2)	—
—	2956 m

Tabelle 4. Raman- und Ultrarotspektrum von γ-Hexachlorcyclohexan.

Raman[19]	UR
206 ($^1/_2$)	—
261 ($^1/_2$)	—
288 (0) ?	—
309 ($^1/_2$)	—
326 ($^1/_2$)	—
350 (4)	—
388 ($^1/_2$)	—
400 ($^1/_2$)	—
482 (3)	477 schw
—	486 st
565 ($^1/_2$)	—
672 (1)	666 sst
689 (2)	687 m
782 (6)	776 st
—	785 m
855 (1)	845 st
911 (1)	910 m
934 (2)	—
—	952 st
—	968 m
1033 ($^1/_2$)	1034 m
1112 ($^1/_2$)	1107 st
1202 ($^1/_2$)	1189 m
—	1204 m
1226 ($^1/_2$)	1223 st
—	1245 st
1267 ($^1/_2$)	1278 st
1326 ($^1/_2$) ?	—
1340 ($^1/_2$)	1345 st
1359 (0) ?	—
—	2919 st
2935 ($^1/_2$)	—
—	2968 st
2994 ($^1/_2$)	—
—	3021 st

Tabelle 5. Raman- und Ultrarotspektrum von δ-Hexachlorcyclohexan.

Raman[19]	UR
272 ($^1/_2$)	—
310 (2)	—
353 ($^1/_2$)	—
418 (0)	—
458 (0)	452 m
565 ($^1/_2$)	569 st
691 (1)	692 schw
759 (2)	758 st
—	774 st
798 ($^1/_2$) ?	—
824 ($^1/_2$) ?	—
856 (2)	862 m
920 (0)	926 st
—	953 st
—	989 m
—	1032 m
—	1079 schw
1100 (0)	1104 m
—	1215 st
1237 (0)	1240 st
1285 ($^1/_2$)	1282 m
1306 (0) ?	1310 m
1333 (0) ?	1329 sst
—	1346 st
1363 (0)	—
2937 ($^1/_2$)	2939 st
—	2968 m
2987 ($^1/_2$)	—
—	3041 st

In den Tabellen 2 bis 5 sind die Frequenzen in cm^{-1}, die Intensitäten der Ramanlinien als Schätzwerte in einer zehnstufigen Skala angegeben.

? = Linie ist fraglich, st = starke Bande,
schw = schwache Bande, sst = sehr starke Bande.
m = mittelstarke Bande,

II. Schwingungsspektren.

Die Tabellen 2 bis 6 zeigen eine Gegenüberstellung der Raman- und Ultrarotspektren der einzelnen Isomeren. Die in den Tabellen 2

bis 5 aufscheinenden Raman-Feststoff-Spektren von α-, β-, γ- und δ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan haben wir an Präparaten der Firma E. Merck, Darmstadt, ermittelt. Die Ergebnisse wurden bereits in einer früheren Arbeit mitgeteilt[19]; das in Tabelle 6 angegebene Ramanspektrum von ε-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan stammt von *Luther* und Mitarbeitern[20]. Die Frequenzwerte der aufgeführten Ultrarotspektren stellen Mittelwerte dar, die durch eine vergleichende kritische Auswertung der von *Kauer* und Mitarbeitern[16], *Daasch*[17], *Luther* und Mitarbeitern[20], *Whiffen* und *Thompson*[21] und *Siebert*[22] angegebenen Spektren erhalten wurden.

Tabelle 6. Raman- und Ultrarotspektrum von ε-Hexachlorcyclohexan.

Raman[20]	UR	Raman[20]	UR
228 (1)	—	—	919 m
247 (1)	—	—	938 sst
356 (1)	—	951 (0)	—
431 (0)	—	—	1001 m
—	514 schw	—	1027 st
521 (1)	522 schw	1084 (0)	—
—	548 st	—	1200 m
556 (3)	562 st	—	1243 m
645 (0)	—	—	1295 m
714 (0)	716 st	—	1343 m
755 (1)	—	—	1459 schw
796 (2)	791 st	—	2940 m
907 (0)	—	—	2968 m

Frequenzen in cm^{-1}.
schw = schwache Bande, st = starke Bande,
m = mittelstarke Bande, sst = sehr starke Bande.

III. Diskussion.

Im folgenden werden die Punktgruppen, denen die von den verschiedenen Autoren für die einzelnen Isomeren vorgeschlagenen Strukturen angehören, und die Abzählung der Normalschwingungen angegeben[23].

[19] *M. v. Stein, A. Maschka, F. Wollrab* und *W. Gnilsen*, Z. physik. Chem. **201**, 261 (1952).

[20] *H. Luther, F. Lampe, J. Goubeau* und *B. W. Rodewald*, Z. Naturforsch. **5 a**, 34 (1950).

[21] *D. H. Whiffen* und *H. W. Thompson*, J. Chem. Soc. London **1948**, 1420.

[22] *W. Siebert*, Z. Elektrochem. **54**, 517 (1950).

[23] Vgl. etwa *K. W. F. Kohlrausch*, Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd. 1931 bis 1937, S. 43ff. Berlin: Springer-Verlag. 1938.

α-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan.

Slade[12], *Bastiansen* und Mitarbeiter[18]: Punktgruppe C_2.
Luther und Mitarbeiter[10]: Punktgruppe C_2.

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A	a	p	25	3
B	a	$d\,p$	23	3
		Summe	48	6

β-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan.

Slade[12], *Kauer* und Mitarbeiter[16], *Daasch*[17], *Bastiansen* und Mitarbeiter[18]: Punktgruppe D_{3d}.

Luther und Mitarbeiter[10]: Punktgruppe D_{3d}.

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A_{1g}	$i\,a$	p	6	1
A_{1u}	$i\,a$	v	3	0
A_{2g}	$i\,a$	v	2	0
A_{2u}	a	v	5	1
E_g	$i\,a$	$d\,p$	8	1
E_u	a	v	8	1
		Summe	48	6

γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan.

Slade[12]: Punktgruppe C_s.

Bastiansen und Mitarbeiter[18]: Punktgruppe C_s.

Luther und Mitarbeiter[10]: Punktgruppe C_s.

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A'	a	p	27	4
A''	a	$d\,p$	21	2
		Summe	48	6

δ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan.

Slade[12]: Punktgruppe C_{2h}.

Bastiansen und Mitarbeiter[18]: Punktgruppe C_s.

Luther und Mitarbeiter[10]: Punktgruppe C_{2h}.

C_{2h}

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A_g	$i\,a$	p	14	2
A_u	a	v	11	1
B_g	$i\,a$	$d\,p$	10	1
B_u	a	v	13	2
		Summe	48	6

C_s

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A'	a	p	27	4
A''	a	$d\,p$	21	2
		Summe	48	6

ε-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan.

Bastiansen und Mitarbeiter[18]: Punktgruppe C_{2h}.

Luther und Mitarbeiter[10]: Punktgruppe C_{2v}.

C_{2h}

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A_g	$i\,a$	p	14	2
A_u	a	v	11	1
B_g	$i\,a$	$d\,p$	10	1
B_u	a	v	13	2
		Summe	48	6

C_{2v}

Rasse	Auswahl		Gesamtzahl der Normalschwingungen	CH-Valenzschwingungen
	UR	Raman		
A_1	a	p	14	2
A_2	$i\,a$	$d\,p$	11	1
B_1	a	$d\,p$	10	1
B_2	a	$d\,p$	13	2
		Summe	48	6

Die in den obigen Abzählungstabellen angeführten CH-Valenzschwingungen besitzen Frequenzwerte, die zwischen 2850 und 3000 cm^{-1} liegen. Alle anderen Normalschwingungen der Hexachlorcyclohexane liegen im Bereich unter 1500 cm^{-1} [24].

In Tabelle 7 wird für jedes Isomere die Zahl der auf Grund der Abzählung zu erwartenden Ramanlinien und Ultrarotbanden mit Frequenzen unter 1500 cm^{-1} der Zahl der beobachteten Schwingungen gegenübergestellt. Ferner wird die Anzahl der Koinzidenzen von Ramanlinien mit Ultrarotbanden im gleichen Frequenzbereich aufgeführt.

Die Punktgruppen D_{3d} und C_{2h} haben ein Symmetriezentrum; ist ein solches vorhanden, so gilt das sogenannte Alternativverbot, das heißt, alle im Ramaneffekt erlaubten Frequenzen sind im Ultrarotinaktiv und alle im Ultrarot aktiven Frequenzen im Ramaneffekt verboten. Demnach dürften bei diesen Punktgruppen keine Koinzidenzen von Raman- und UR-Frequenzen auftreten.

Prüft man die in Tabelle 7 angegebenen Anzahlen der Koinzidenzen von Ramanfrequenzen mit Ultrarotbanden, so erkennt man an der geringen Zahl der Koinzidenzen, daß ein Symmetriezentrum nur den Molekülen des β- und des ε-Isomeren zugeschrieben werden kann. Dies steht in Übereinstimmung mit den von *Bastiansen* und Mitarbeitern[18] vorgeschlagenen Strukturen. Die vier Koinzidenzen, die in den Spektren der beiden genannten Moleküle dennoch auftreten, können als zufällige Entartung einer Raman-aktiven und einer Ultrarot-aktiven Schwingung oder als Durchbrechung der Auswahlregeln erklärt werden. Eine solche Durchbrechung ist besonders bei den Ramanspektren von Feststoffen möglich, da bei diesen durch die relativ starken intermolekularen Kräfte ein Zustand geschaffen wird, der vom idealen Gaszustand stark abweicht, für den allein die Auswahlregeln strenge Gültigkeit besitzen.

[24] Vgl. etwa *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren, S. 334ff. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1943.

Tabelle 7. Anzahlen der Ramanlinien und Ultrarotbanden mit Frequenzen unter 1500 cm^{-1} und Anzahl der Koinzidenzen von Ramanlinien mit Ultrarotbanden.

Isomeres	Symmetrie	Zu erwartende		Beobachtete		Anzahl der Koinzidenzen
		Raman-linien	UR-Banden	Raman-linien	UR-Banden	
α	C_2	42	42	21	20	13
β	D_{3d}	12	11	14	14	4
γ	C_s	42	42	24	17	12
δ	C_{2h} C_s	21 42	21 42	18	18	11
ε	C_{2h} C_{2v}	21 42	21 42	13	15	4

Beim Vergleich der beobachteten Linienanzahlen mit der Erwartung muß man im Auge behalten, daß bei den linienreichen Spektren einerseits häufig zufällige Entartungen auftreten und anderseits eine Anzahl Frequenzen wegen ihrer geringen Intensität nicht beobachtet wird. Obwohl durch diesen Sachverhalt eine Schlußfolgerung aus dem Vergleich von erwarteter und beobachteter Linienzahl auf die Struktur erschwert wird, kann man erkennen, daß die höher symmetrischen Strukturen (geringe Linienzahl zu erwarten) dem β- und ε-Isomeren zuzuordnen sind. — Die beim β-Isomeren auftretenden überzähligen Linien sind als Ober- oder Kombinationstöne bzw. Durchbrechung der Auswahlregeln zu erklären.

Zusammenfassend kommt man zu folgendem Ergebnis:

Bei α-, β- und γ-Hexachlorcyclohexan bestehen hinsichtlich der Molekülsymmetrie keine Unterschiede zwischen den Vorschlägen der einzelnen Autoren. Auch die Schwingungsspektren stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen in Übereinstimmung.

Bei δ- und ε-Hexachlorcyclohexan besitzen die von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Strukturen verschiedene Symmetrie. Die Schwingungsspektren begünstigen hier eindeutig die von *Bastiansen* und Mitarbeitern[18] angegebenen Konfigurationen der Punktgruppen C_s und C_{2h}.

Eine eingehendere Analyse der Hexachlorcyclohexan-Spektren erscheint nicht möglich, solange keine Polarisationsmessungen vorliegen.

Über die Struktur und die Eigenschaften synthetischer Montmorillonite.

I. Das Austauschvermögen und das thermische Verhalten von synthetischen Mg- und Na-Montmorilloniten*.

Von

M. Karšulin und Vl. Stubičan.

Aus dem Institut für Silikatchemie der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften Zagreb.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dezember 1953.)

Natürlich vorkommende Montmorillonite sind als Objekt von Strukturuntersuchungen wenig geeignet, da deren Zusammensetzung sehr veränderlich ist. Es wurden daher hydrothermal Mg- und Na-Montmorillonite dargestellt, deren chemischer Aufbau innerhalb weiter Grenzen variiert werden konnte. An solchen definierten Montmorilloniten wurden die Austauschkapazitäten, die Röntgenstruktur, das thermische Verhalten und die Menge des tetraedrisch koordinierten Aluminiums bestimmt. Die experimentell erhaltenen Resultate stimmen mit der nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* berechneten *Hofmann-Endell-Wilm*-Struktur der Montmorillonite gut überein.

I. Einleitung und Problemstellung.

Von *U. Hofmann*, *K. Endell* und *K. Wilm*[1] wurde 1933 eine Struktur des Montmorillonits vorgeschlagen (*H E W*-Struktur), und zwar in Analogie zur Kristallstruktur des Pyrophyllits. Demnach wird das Gitter des Montmorillonits aus Schichtpaketen gebildet, die aus einer hydrargillitartigen Al—O—OH-Schicht, eingelagert zwischen zwei tetra-

* In gekürzter Form vorgetragen anläßlich des XIII. Internat. Kongresses für Chemie in Stockholm, 1953.

[1] *U. Hofmann*, *K. Endell* und *K. Wilm*, Z. Kristallogr., Abt. A 86, 340 (1933).

edrischen Si—O-Schichten, zusammengesetzt sind. Die *H E W*-Struktur des Montmorillonits ergibt jedoch elektrisch neutrale Silikatpakete und um das Modell funktionsfähig zu machen, das heißt um die Wasseraufnahme und den Einbau austauschfähiger Kationen in die Zwischenräume der Silikatpakete erklären zu können, mußten entsprechende Abänderungen der *H E W*-Struktur vorgenommen werden. Dies erfolgte zunächst durch *C. E. Marshall*[2], dann durch *R. Maegdefrau* und *U. Hofmann*[3] und schließlich durch *S. B. Hendricks*[4], die annahmen, daß: 1. ein teilweiser Ersatz des Aluminiums der Oktaederschicht durch Magnesium erfolgen kann, und 2. daß das tetraedrisch koordinierte Silizium teilweise durch Aluminium ersetzt werden kann. Sowohl der Mg-Einbau in die Oktaederschicht, als auch der teilweise Ersatz des Siliziums durch Aluminium in der Tetraederschicht führt zu einer negativen elektrischen Aufladung der einzelnen Schichtpakete. Diese negativen Ladungen bewirken das Eindringen von Wassermolekülen zwischen die einzelnen Schichtpakete, also die Quellung des Monmorillonits bzw. auch den Einbezug von Kationen in die Zwischenschichten. Auf Grund der modifizierten *H E W*-Struktur des Monmorillonits wurden von *C. E. Marshall*[2] sowie auch von *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*[5] Rechnungsschemata ausgearbeitet, die es ermöglichen, aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung und den experimentell bestimmten Austauschkapazitäten die Elementarformeln der Montmorillonite zu berechnen.

Die modifizierte *H E W*-Struktur erklärt zwar die Quellung und den Kationeneinbezug des Montmorillonits in ziemlich zufriedenstellender Weise, sie versagt jedoch hinsichtlich der Deutung des thermischen Verhaltens des Montmorillonits. Im *H E W*-Modell sind nämlich sämtliche OH-Ionen in der oktaedrischen Al(Mg)—O—OH-Mittelschicht untergebracht und man muß daher erwarten, daß beim Erhitzen alles Wasser in einem bestimmten Temperaturbereich aus der Struktur austritt. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, es wurde vielmehr gefunden, daß beim Erhitzen des Montmorillonits Wasser in zwei ziemlich scharf voneinander getrennten Temperaturbereichen abgegeben wird, was z. B. bei der differentiellen Thermoanalyse (DTA) durch zwei endotherme Entwässerungsmaxima angezeigt wird.

Es muß also angenommen werden, daß die OH-Ionen in der Oktaederschicht in verschiedenartiger Bindung vorliegen, oder aber, daß OH-Ionen auch in den zwei tetraedrisch koordinierten Si(Al)—O-Schichten

---

[2] *C. E. Marshall*, Z. Kristallogr., Abt. A **91**, 433 (1935).

[3] *E. Maegdefrau* und *U. Hofmann*, Z. Kristallogr., Abt. A **98**, 299 (1937).

[4] *S. B. Hendricks*, J. Geol. **50**, 276 (1942).

[5] *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*, U. S. Geol. Survey Prof. Paper No. 205-B (1945).

eingebaut sein können. Letztere Annahme wurde nun bei zwei Abänderungen der *H E W*-Struktur des Montmorillonits berücksichtigt, die von *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee*[6] bzw. von *D. McConnell*[7] vorgeschlagen wurden.

C. H. Edelman und *J. Ch. L. Favejee* nahmen an, daß auch in die Tetraederschicht OH-Ionen eingebaut sind, und zwar so, daß eine Anzahl von Si—O-Tetraedern invertiert sind (cis- und trans-Lagen), daß sie also mit den Tetraederspitzen nach der Zwischenschicht gerichtet sind. An den Tetraederspitzen befinden sich demnach OH-Ionen, die den Einbezug von Wassermolekülen und von Kationen in die Zwischenschicht bewirken. Die von *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee* angenommenen invertierten Si—O—OH-Tetraeder würden zwar die Deutung des zweiten Entwässerungsmaximums zulassen, aber die Dimensionen des *Edelman-Favejee*schen Modells entsprechen nicht den Gitterdimensionen, die aus den Röntgenogrammen nach *Debye-Scherrer* berechnet wurden. Dies bezieht sich insbesondere auf die Basalabstände, deren funktionelle Abhängigkeit von den in die Zwischenschicht eingelagerten H_2O-Molekülen experimentell sehr eingehend studiert wurde[8]. Verschiedene Versuche, die unternommen wurden, um die *Edelman-Favejee*-Abänderung der *H E W*-Struktur zu stützen, konnten keine zwingenden Beweise für die Existenz invertierter Si—O—OH-Tetraeder im Montmorillonitgitter liefern[9].

Auf grundsätzlich andere Weise versuchte *McConnell*[7] das Problem des zweiten Entwässerungsbereiches zu lösen, und zwar durch die Annahme eines isomorphen Einbaues von OH-Tetraedern in die Si—O-Schicht. Aus räumlichen Gründen und auch rein ladungsmäßig läßt sich zwar der Einbau von OH-Tetraedern in die Silizium-Sauerstoff-Schicht erklären, jedoch bereits *McConnell*[7] wies darauf hin, daß ein exakter Nachweis solcher OH-Tetraeder nur auf Grund sehr präziser Analysen erbracht werden kann, was von ihm in der Folge auch versucht wurde[10].

Wir möchten hier jedoch nachdrücklich hervorheben, daß Präzisionsanalysen nur dann einen Sinn haben bzw. nur dann ausgewertet werden

---

[6] *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee*, Z. Kristallogr., Abt. A **102**, 417 (1940).

[7] *D. McConnell*, Amer. Min. **35**, 166 (1950).

[8] *W. F. Bradley*, *R. E. Grim* und *G. L. Clark*, Z. Kristallogr., Abt. A **97**, 216 (1937). — *U. Hofmann* und *A. Hausdorf*, ibid., Abt. A **104**, 265 (1942). — *C. W. Brindley*, X-Ray Identification etc of Clay Minerals, S. 101ff. London. 1951.

[9] *G. Berger*, Chem. Weekbl. **38**, 42 (1941). — *E. Forslind*, Svenska Forsknings-Inst. Cement och Betong, Kgl. Tekn. Högskol. Stockholm Medd. No 11 (1948); No 17 (1952). — *H. Deuel*, *G. Huber* und *Hs. H. Günthard*, Helv. Chim. Acta **35**, 1799 (1952).

[10] *D. McConnell*, Clay Min. Bull. **1**, 178 (1951).

können, wenn sie sich auf einheitliche und bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung genau definierte Substanzen beziehen. Eben dies ist jedoch bei den in der Natur vorkommenden Montmorilloniten keineswegs der Fall oder doch zumindest sehr problematisch. Es wurde zwar verschiedentlich versucht, natürlich vorkommende Montmorillonite zu reinigen, etwa durch Fraktionieren mittels der Ultrazentrifuge, oder durch Zentrifugieren von auf verschiedene Weise stabilisierten Montmorillonit-Suspensionen[11]. Der komplizierte Aufbau der Montmorillonite ergibt jedoch eine große Reihe verschiedener, ihrer Zusammensetzung nach sehr fein abgestufter Komplexe (siehe Tabelle 3), die wohl kaum in reine, einheitliche Substanzen fraktioniert werden können. Beim Studium des Verhaltens von in der Natur vorkommenden Montmorilloniten ist man überdies auf Präparate einer bestimmten Zusammensetzung angewiesen und es liegt keine Möglichkeit vor, die Zusammensetzung dieser Präparate in gesetzmäßiger Weise zu variieren.

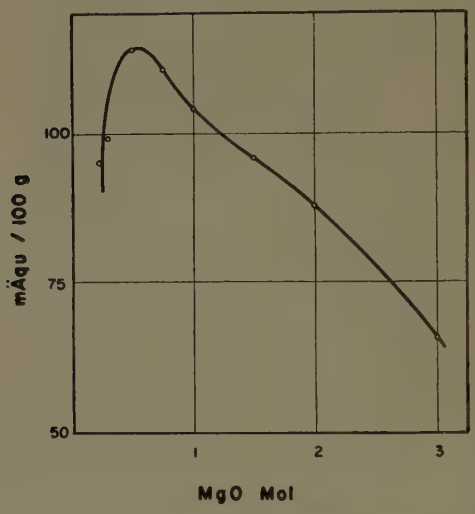


Abb. 1. Abhängigkeit der Austauschkapazität der synthetischen Mg-Präparate von der bei der Synthese vorgelegten MgO-Menge.

Wir versuchten daher die Anordnung der OH-Gruppen im Montmorillonitgitter, die nach Gesagtem maßgebend ist für die Austauschkapazitäten, die Quellung und das Entwässerungsverhalten der Montmorillonite, an synthetischen Montmorillonitpräparaten festzustellen, und zwar an einer ganzen Reihe von Präparaten, deren Zusammensetzung je nach den bei der Synthese herrschenden Bedingungen nach Belieben variiert werden kann. Wir nahmen dabei an, daß die Eigenschaften der synthetischen Präparate in funktioneller Weise von deren chemischer Zusammensetzung abhängen werden, was natürlich einen tieferen Einblick in den Gitteraufbau der Montmorillonite ermöglichen würde.

2. Experimenteller Teil.

Die Synthese unserer Montmorillonitpräparate erfolgte hydrothermal nach der von *W. Noll*[12] angegebenen Arbeitsweise. Zunächst verfuhren wir

[11] Siehe z. B.: *A. Mathieu-Sicaud, J. Mering* und *I. Perrin-Bonnet*, Bull. soc. min. France **74**, 439 (1951).

[12] *W. Noll*, N. Jb. Mineral., Abt. A **70**, 65 (1935); Chemie d. Erde **10**, 129 (1936).

so, daß Gemenge gesondert hergestellter $Al(OH)_3$- und $SiO_2 \cdot aq$-Gele von entsprechender molarer Zusammensetzung nach Zugabe von $Mg(OH)_2$ bzw. NaOH hydrothermal behandelt wurden. Wir erhielten jedoch bei dieser Arbeitsweise Präparate, deren *Debye*ogramme außer den Montmorillonitlinien auch eine starke diffuse Schwärzung im Gebiete kleiner Winkel aufwiesen, die durch nicht umgesetzte amorphe Kieselsäure verursacht wurde. Wir arbeiteten daher nun so, daß zunächst durch Ansäuern von Wasserglaslösungen mit Salzsäure amorphe Kieselsäure gefällt, dann gründlich gewaschen und schließlich dialysiert wurde. Dem reinen Kieselsäuregel wurde nun Aluminiumchloridlösung zugegeben und dann wurde mit Ammoniak Aluminiumhydroxyd auf dem Kieselsäuregel ausgefällt. Das Gelgemenge, das die molare Zusammensetzung $1\ Al_2O_3 + 4\ SiO_2$ hatte, wurde gewaschen und dann durch Dialysieren vom Elektrolyten befreit. Dabei ging jedoch etwas Kieselsäure verloren, so daß schließlich ein Gemenge der Zusammensetzung $1\ Al_2O_3 + 3{,}73\ SiO_2$ resultierte. Dem Al_2O_3—SiO_2-Gel wurden jeweils verschiedene Mengen von frisch gefälltem und gewaschenem Magnesiumhydroxyd zugegeben. Die gereinigten Reaktionsgemische wurden in lose verschließbare Silberröhren gefüllt und mit Wasser überschichtet.

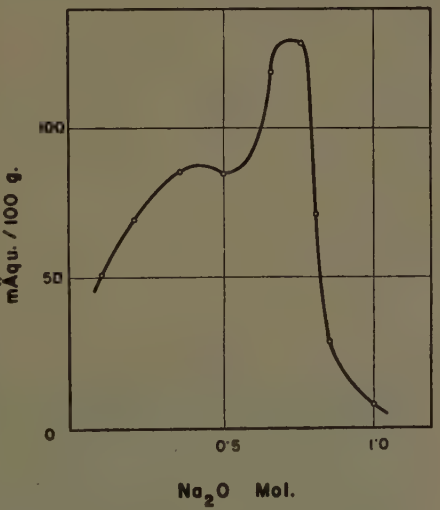


Abb. 2. Abhängigkeit der Austauschkapazität der synthetischen Na-Präparate von der bei der Synthese vorgelegten Na_2O-Menge.

Die hydrothermalen Synthesen wurden in einem elektrisch geheizten, mit Temperaturregler versehenen Stahlautoklaven bei 312° C ausgeführt. Der Füllungsgrad wurde dabei so gewählt, daß sich ein Druck von 100 atü einstellte, der mittels Manometers gemessen wurde. Die Reaktionsgemische wurden diesen Versuchsbedingungen durch 4 Tage hindurch ausgesetzt, welche Zeit genügte, damit die Reaktion vollständig verlief (Kontrolle durch Pulverdiagramm). Bei niedrigeren Temperaturen (300° C) bzw. Drucken (85 atü), sowie auch bei kürzeren Reaktionszeiten (3 Tage) resultierten Präparate, aus deren *Debye*ogrammen ersichtlich war, daß sie noch amorphe Kieselsäure enthielten.

Die synthetischen Montmorillonitpräparate wurden analysiert und ihre Austauschkapazitäten wurden nach *R. Mackenzie*[13] bestimmt. Ferner wurde die Röntgenstruktur *(Debye-Scherrer)* und das thermische Verhalten der Substanzen untersucht, und zwar sowohl mittels Differential-Thermoanalyse als auch mittels einer Thermowaage. Alle Resultate wurden auf die bei 300° C getrockneten Substanzen umgerechnet.

Bei den Synthesen der Mg-Montmorillonite wurden dem Gelgemenge der Zusammensetzung $1\ Al_2O_3 + 3{,}73\ SiO_2$ veränderliche Mengen von

[13] *R. Mackenzie*, J. Coll. Sci. **6** 219 (1951).

$Mg(OH)_2$ vorgelegt, und zwar im Molbereich von 0,20 bis 3,00 Mol MgO. Bei der Synthese der Na-Montmorillonite variierte das vorgelegte Natriumhydroxyd im Molbereiche von 0,1 bis 1,0 Mol Na_2O.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der synthetischen Mg-Montmorillonite.

Reaktionsansatz: 1 Al_2O_3 + 3,73 SiO_2 + x MgO.
Versuchsbedingungen: 312° C, 100 Atm., 4 Tage.

Versuch Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
x Mol MgO vorgelegt .	0,20	0,30	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	3,00
Al_2O_3 %	32,83	30,28	28,45	30,04	28,39	30,13	32,24	37,31
SiO_2.....	58,14	59,92	59,16	56,62	55,36	52,81	50,58	44,92
MgO	2,94	2,89	5,81	7,26	9,97	10,02	9,35	8,55
H_2O.....	6,46	6,76	6,05	6,22	6,36	7,19	7,74	9,28
Austauschkapazität mÄqu/100g	95	98	114	111	104	96	88	66
Röntgenbefund ...	K + M	(K) + M			M			

Abb. 3. Pulverdiagramme der Na-Präparate: a) 0,2 Mol Na_2O, b) 0,65 Mol Na_2O, c) 1 Mol Na_2O.

Die Reaktionsansätze, die Zusammensetzung der Syntheseprodukte, deren Austauschkapazitäten und die röntgenographischen Befunde sind für die Präparate der Magnesium-Montmorillonite in Tabelle 1 wiedergegeben.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß mit Zunahme der der Synthese vorgelegten MgO-Menge der Al_2O_3-Gehalt der Präparate zunächst fällt, um bei weiterer Zunahme von MgO wieder anzuwachsen. Bezüglich des

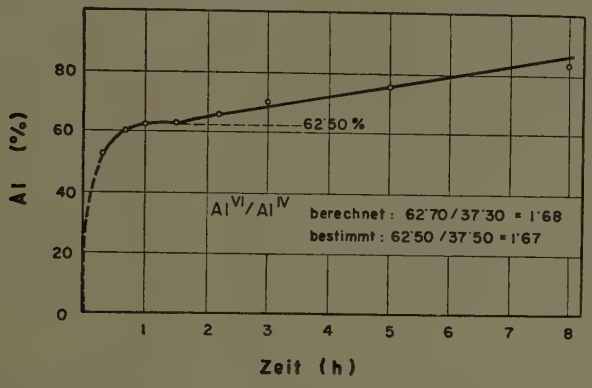


Abb. 4. Lösungsgeschwindigkeit des Präparats VIII (3 Mol MgO) in 3,5 n HCl, bei 95° C.

Einbaues von MgO in das Gitter haben wir vorerst eine geringe Abnahme, dann einen starken Anstieg bis zu einem Maximum und schließlich wieder ein Abfallen des MgO-Gehaltes. Der Kieselsäuregehalt geht durch ein Maximum, das zwischen 0,30 und 0,50 Mol MgO erreicht wird, während

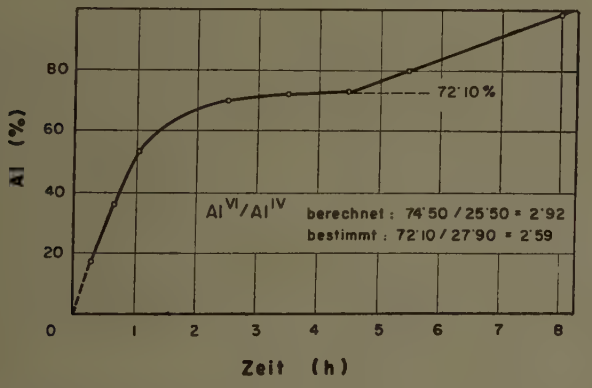


Abb. 5. Lösungsgeschwindigkeit des Präparats V (1 Mol MgO) in 3,5 n HCl, bei 95° C.

der Wassergehalt bei 0,5 Mol MgO durch ein Minimum geht. Die Austauschkapazitäten steigen zunächst an, erreichen bei 0,5 Mol MgO ein Maximum von 114 mÄqu/100 g, um dann wieder zu fallen.

Die Abhängigkeit der Austauschkapazitäten der Mg-Präparate von den vorgelegten MgO-Mengen sind in Abb. 1 graphisch wiedergegeben. Es ist somit ersichtlich, daß mit wachsender MgO-Menge die Austausch-

werte steil steigen, um bei 0,5 Mol MgO ein Maximum von zirka 114 mÄqu/100 g zu erreichen. Bei weiterem Anwachsen von MgO fällt dann die Austauschkapazität wieder und beträgt bei der höchsten von uns verwendeten MgO-Menge (3 Mol) nur noch 66 mÄqu/100 g. Die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen (CuK_α, Ni-Filter, 35 kV, 14 mA, Kamera $\varnothing = 57$ mm) zeigten, daß die Präparate bei kleiner MgO-Menge viel Kaolinit neben wenig Montmorillonit enthielten. Mit zunehmendem MgO fällt der Kaolinitgehalt und vom Maximum der Austauschkurve an liegen nur noch Mg-Montmorillonite vor. Unsere Befunde stehen übrigens im Einklang mit den Versuchsergebnissen, die von *W. Noll*[12] bei der hydrothermalen Synthese der Montmorillonite erhalten wurden.

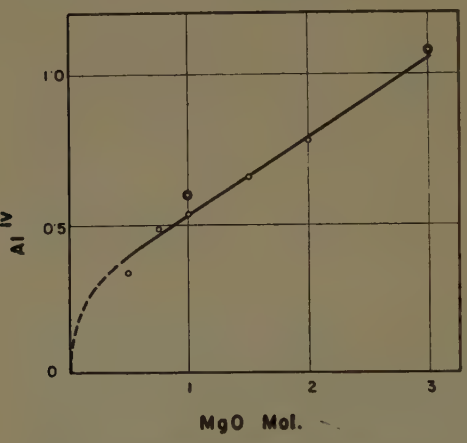


Abb. 6. Abhängigkeit des nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* berechneten, in die Tetraederschicht eingebauten Al^{IV} von der bei der Synthese vorgelegten MgO-Menge. Die Doppelkreise geben die nach *C. W. Brindley* experimentell bestimmten Al^{IV}-Werte an.

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung einiger Na_2O-Präparate wiedergegeben. Den Verlauf der Austauschkurve der Na-Präparate zeigt Abb. 2, aus der ersichtlich ist, daß der Kationenaustausch der Na-Präparate wesentlich von der Austauschkurve der Mg-Montmorillonite abweicht. Auch hier erfolgt zwar bei wachsend vorgelegter Na_2O-Menge zunächst ein Anstieg der Austauschkapazitäten, doch verläuft die Kurve nicht so steil wie bei den Mg-Präparaten. Bei etwa 0,4 Mol Na_2O wird ein Maximum von 88 mÄqu/100 g erreicht und mit weiterer Zunahme von Na_2O fällt die Austauschkurve und geht bei etwa 0,55 Mol Na_2O durch ein Minimum von zirka 82 mÄqu/100 g. Dann erfolgt wieder ein Anstieg

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung der synthetischen Na-Präparate.

Nr.	XXIII	XXV	XXVIII
x Mol Na_2O	0,20	0,50	0,85
Al_2O_3 %	28,79	30,65	27,86
SiO_2	60,56	57,45	54,49
Na_2O	3,25	4,57	10,21
H_2O (100° C)	7,32	7,32	3,34
Austauschkapazität, mÄqu/100 g	68	84	28

zu einem zweiten Maximum, das bei etwa 0,72 Mol Na_2O liegt und den hohen Austauschwert von 130 mÄqu/100 g erreicht. Mit weiterem Anstieg von Na_2O fällt schließlich die Austauschkurve ziemlich steil ab und bei 1 Mol Na_2O beträgt der Austauschwert nur noch etwa 7 mÄqu/100 g. Auch bei den Na-Präparaten zeigen die Pulveraufnahmen bei kleinen Na_2O-Mengen die Bildung von Kaolinit neben Montmorillonit an. Bei etwa 0,3 Mol Na_2O treten jedoch neue Linien auf, die dem Analcim entsprechen. Im Bereiche des zweiten Maximums, also bei extrem großer Austauschkapazität, ergeben die *Debye*ogramme diffuse Linien, und zwar sowohl die des Na-Montmorillonits, als auch die Linien des Analcims, was den hohen Austauschwert verständlich macht. Entlang des abfallenden Kurvenastes wurde schließlich nur noch Analcim gefunden. Aus dem gesamten Kurvenverlauf der Na-Präparate muß also geschlossen werden, daß es sich dabei um die Überlagerung der Austauschwerte von mindestens drei Substanzen handelt. Auf Abb. 3 sind die Pulveraufnahmen von drei Na_2O-Präparaten wiedergegeben, aus denen ersichtlich ist, daß bei 0,2 Mol Na_2O (*a*) vorwiegend Kaolinit entsteht, daß bei 0,65 Mol Na_2O (*b*) ein Gemenge von Analcim und Montmorillonit vorliegt und daß schließlich bei 1 Mol Na_2O (*c*) nur noch Analcim gebildet wird.

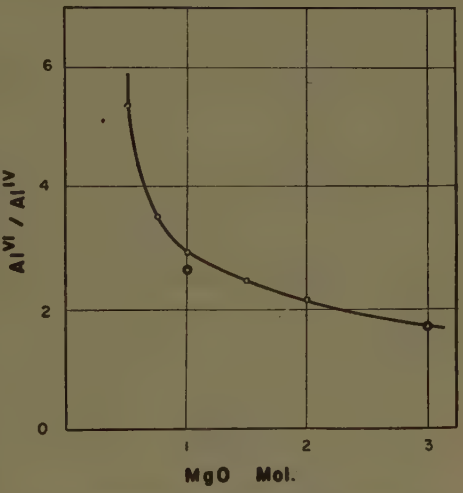


Abb. 7. Abhängigkeit des nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* berechneten Verhältnisses Al^{VI}/Al^{IV} von der der Synthese vorgelegten MgO-Menge. Die nach *C. W. Brindley* experimentell bestimmten Werte wurden mit Doppelkreisen bezeichnet.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse eliminierten wir daher vorerst die nicht einheitlichen, mit Na_2O erhaltenen Syntheseprodukte und verwendeten für die weiteren Versuche und Berechnungen die synthetischen Mg-Montmorillonite, und zwar auch nur die röntgenographisch definierten Präparate, die von 0,5 Mol MgO an erhalten wurden, die also keinen Kaolinit enthielten.

Unter Verwendung der analytisch ermittelten Zusammensetzung und der experimentell bestimmten Austauschwerte berechneten wir nach dem von *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*[5] angegebenen Schema die molare Zusammensetzung dieser synthetischen Mg-Montmorillonite. Die auf Tabelle 3 angegebene molare Zusammensetzung der synthetischen

Mg-Montmorillonite basiert demnach auf der *H E W*-Struktur und wir versuchten nun in der Folge die errechneten Formeln experimentell zu sichern, und zwar sowohl bezüglich der Ursache der Austauschkapazität der Syntheseprodukte, als auch hinsichtlich deren Verhalten bei der thermischen Dehydratation.

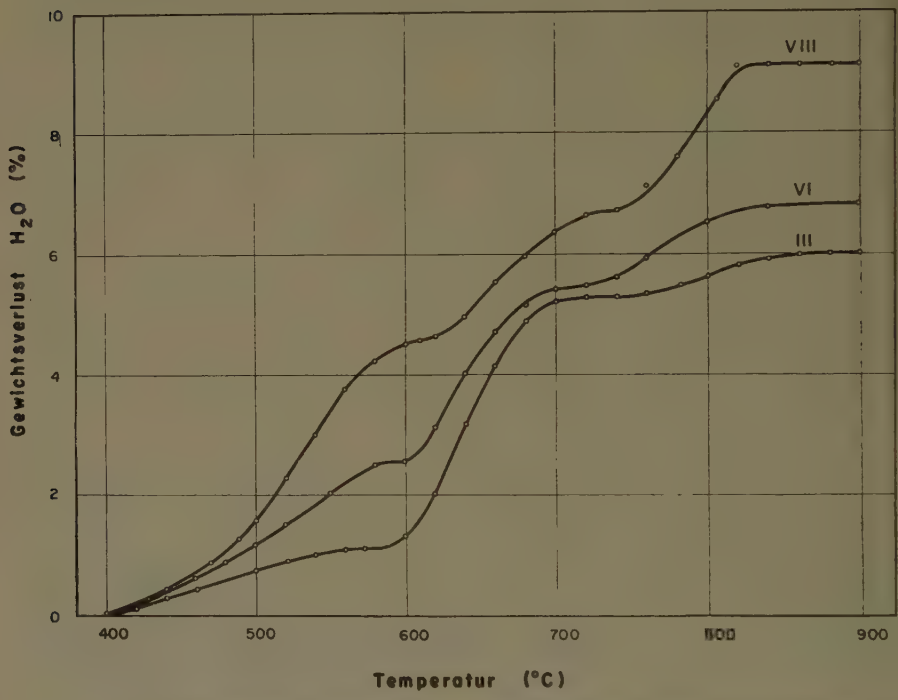


Abb. 8. Mit der Thermowaage bestimmter Dehydratationsverlauf der Präparate III (0,5 Mol MgO), VI (1,5 Mol MgO) und VIII (3 Mol MgO).

Tabelle 3. Molare Zusammensetzung der synthetischen Mg-Montmorillonite.

Nr. III	$(Si_{3.67}Al_{0.33})\ (Al_{1.75}Mg_{0.32})\ O_{10}(OH)_2\ x_{0.44}$
Nr. IV	$(Si_{3.51}Al_{0.49})\ (Al_{1.71}Mg_{0.47})\ O_{10}(OH)_2\ x_{0.42}$
Nr. V	$(Si_{3.47}Al_{0.53})\ (Al_{1.55}Mg_{0.74})\ O_{10}(OH)_2\ x_{0.40}$
Nr. VI	$(Si_{3.35}Al_{0.65})\ (Al_{1.58}Mg_{0.77})\ O_{10}(OH)_2\ x_{0.37}$
Nr. VII	$(Si_{3.23}Al_{0.77})\ (Al_{1.66}Mg_{0.73})\ O_{10}(OH)_2\ x_{0.33}$
Nr. VIII	$(Si_{2.93}Al_{1.07})\ (Al_{1.80}Mg_{0.71})\ O_{10}(OH)_2\ x_{0.25}$

$x = Mg/2.$

Das *H E W*-Modell der Montmorillonite trägt, wie bereits erwähnt wurde, der Austauschkapazität dadurch Rechnung, daß einerseits der Einbau von Al-Ionen in die tetraedrischen Si—O-Schichten (Al^{IV}),

anderseits aber der isomorphe Ersatz des Aluminiums der Oktaederschicht (Al^{VI}) durch Mg-Ionen, das Auftreten von negativen Ladungen verursachen. Die Anzahl der Al^{VI}-Ionen, die mit den Mg-Ionen der Oktaederschicht den Kationenaustausch und die Wasseraufnahme in die Zwischenschicht verursachen, läßt sich aus den Analysenergebnissen und aus den experimentell ermittelten Austauschkapazitäten, etwa nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*, berechnen. Diese rechnerisch ermittelten Anteile des in die Tetraederschicht eingebauten Aluminiums konnten wir jedoch auch experimentell verifizieren, und zwar nach einer Methode, die von *G. E. Brindley* und *R. F. Youell*[14] bei der Bestimmung des Verhältnisses Al^{VI}/Al^{IV} im Penninit verwendet wurde. Wir behandelten demnach jeweils 0,5 g der vorerst bei 300° C getrockneten, synthetischen Mg-Montmorillonite bei 95° C mit 3,5 n HCl und bestimmten das in Lösung gegangene Aluminium in Abhängigkeit von der Zeit. Aus der auf Abb. 4 graphisch wiedergegebenen Lösungskurve des Präparats VIII (3 Mol MgO vorgelegt) ist ersichtlich, daß die Lösungsgeschwindigkeit zunächst steil ansteigt, dann einen durch kurze Zeit hindurch konstanten Wert annimmt, durch dessen Lage die oktaedrisch gebundene Al-Menge bestimmt ist. Der darauf folgende flach ansteigende lineare Verlauf der Kurve entspricht der Auflösung des tetraedrisch koordinierten Aluminiums. Die Diskontinuität der Lösungskurve des Präparats VIII bei 62,5% Al entspricht demnach einem Verhältnis $Al^{VI}/Al^{IV} = 1{,}67$, was gut mit dem nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* berechneten Verhältnis von 1,68 übereinstimmt.

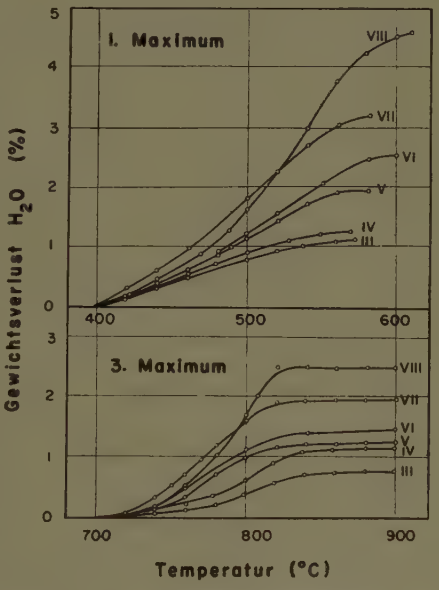


Abb. 9. 1. und 3. Dehydratationsmaximum der synthetischen Mg-Montmorillonite (0,5 bis 3,0 Mol MgO); die Nullpunkte der einzelnen Kurven sind auf die jeweiligen Inflexionspunkte der gesamten Dehydratationskurven bezogen.

Abb. 5 zeigt die Lösungskurve des synthetischen Präparats V (1 Mol MgO), bei dem das Verhältnis $Al^{VI}/Al^{IV} = 2{,}54$ beträgt, während die

[14] *G. W. Brindley* und *R. F. Youell*, Acta Crystallogr. (London) 4, 495 (1951).

Rechnung 2,92 ergab. Aus den Abb. 4 und 5 ist ersichtlich, daß die Lösungsgeschwindigkeit beim Präparat VIII größer ist als beim Präparat V. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, daß das Präparat V infolge der kleineren Anzahl der in die Tetraederschicht eingebauten Al^{IV}-Ionen stabiler ist als das Präparat VIII, bei dem die Anzahl der Al^{IV}-Ionen fast doppelt so groß ist. Die nach *G. W. Brindley* und *R. F. Youell* experimentell bestimmten Al^{IV}-Werte der Präparate V und VIII sind in Abb. 6, die die Abhängigkeit des tetraedrischen Al^{IV} von den der Synthese vorgelegten MgO-Mengen wiedergibt, mit Doppelkreisen gekennzeichnet, um die gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten mit den berechneten Al^{IV}-Werten anzuzeigen. Der MgO-Zusatz zum System Al_2O_3—SiO_2—H_2O bewirkt also unter hydrothermalen Bedingungen nicht nur eine Verdrängung des Aluminiums aus der Oktaederschicht, er verursacht vielmehr auch den Einbau des Aluminiums in die Tetraederschicht. Es kommt dabei aber auch notwendigerweise zu einer Verschiebung des Al^{VI}/Al^{IV}-Verhältnisses, und zwar im Sinne der Abnahme dieses Verhältnisses als einfacher Funktion der bei der Synthese vorgelegten MgO-Menge, wie aus Abb. 7 ersichtlich ist. Auch hier wurden die experimentell bestimmten Werte für Al^{VI}/Al^{IV} mit Doppelkreisen eingetragen.

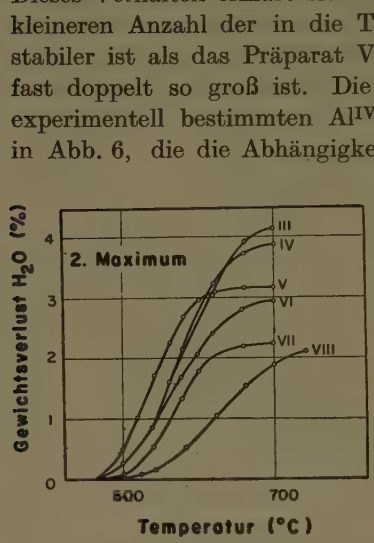


Abb. 10. 2. Dehydratationsmaximum der synthetischen MgO-Präparate (0,5 bis 3,0 Mol MgO); die Nullpunkte sind auf die jeweiligen Inflexionspunkte der Dehydratationskurven bezogen.

Unsere Versuchsergebnisse bestätigen somit die Richtigkeit des modifizierten *H E W*-Modells des Montmorillonits, und zwar insbesondere bezüglich des strukturbestimmenden Einflusses des Magnesiums. Um diesen Einfluß auch quantitativ zu erfassen, müßte man allerdings die Kinetik der hydrothermalen Montmorillonitsynthese untersuchen.

Strukturmäßig betrachtet, bleibt jedoch immer noch die Lage und die Funktion der OH-Gruppen im Montmorillonit ungeklärt, ein Problem also, das zum Strukturvorschlag von *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee* führte und das neuerdings *D. McConnell* zur interessanten Vorstellung über die Struktur der Tetraederschicht veranlaßte. Ohne zunächst zu diesen in der Literatur eingehend behandelten Strukturvorschlägen Stellung nehmen zu wollen, möchten wir vorerst über eigene experimentelle Ergebnisse berichten, die sich auf die thermische Dehydratation der Montmorillonite beziehen, Ergebnisse, die uns geeignet erscheinen, das Problem des OH-Einbaues ins Montmorillonitgitter von einem neuen

experimentellen Standpunkt aus zu betrachten. Wir machten nämlich bereits vor längerer Zeit bei der Bestimmung des Wasserverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur an natürlichen Montmorilloniten die Beobachtung, daß das Wasser nicht in zwei, sondern in drei scharf voneinander getrennten Temperaturintervallen aus den Montmorilloniten austritt. Bei der Wiederholung der Entwässerungsversuche mit einer Thermowaage konnten wir diese früher gemachte Beobachtung in vollem Umfange bestätigen, und zwar sowohl an den synthetischen Mg-Montmorilloniten, als auch an den Na-Präparaten. Bei diesen Versuchen betrugen die Einwaagen der lufttrockenen Präparate 0,5 g und der Temperaturanstieg erfolgte mit etwa 3° C pro Min. Die Versuche ergaben in allen Fällen reproduzierbar und einwandfrei, daß das Wasser sowohl aus den synthetischen Mg-, als auch aus den Na-Präparaten in drei scharf voneinander getrennten Temperaturintervallen aus dem Gitter frei wird. In Abb. 8 ist der Entwässerungsverlauf an drei synthetischen Mg-Montmorilloniten wiedergegeben. Beim Erhitzen wird zunächst das Zwischenschichtwasser, und zwar bis etwa 400° C frei (in Abb. 8 nicht eingetragen). Dann erfolgt der Wasseraustritt aus dem Gitter, und zwar in 1. Stufe zwischen 400° C und 600° C, in 2. Stufe zwischen 600° C und 730° C und schließlich in 3. Stufe zwischen 730° C und etwa 850° C. In Abb. 8 ist der Übersichtlichkeit halber der Verlauf der Entwässerungskurven für nur drei Präparate wiedergegeben und der Beginn der Kurven wurde auf 400° C (die Temperatur des Wasseraustrittes aus dem Gitter) bezogen. Um den Vergleich der Größe der Entwässerungsstufen aller Präparate zu ermöglichen, ist in Abb. 9 die 1. und die 3. Stufe gesondert eingezeichnet, während in Abb. 10 der Verlauf der 2. Entwässerungsstufe der Mg-Präparate wiedergegeben ist.

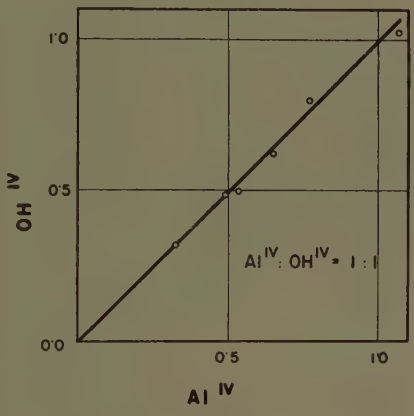


Abb. 11. Das Verhältnis von OH^{IV}, berechnet aus dem 3. Maximum, zu Al^{IV}.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Man könnte nun annehmen, daß die drei Dehydratationsstufen dadurch zustande kommen, daß das zwischen 400° und 600° C freiwerdende Wasser infolge des bei diesen Temperaturen sehr hohen Wasserdampfdruckes hydrothermale Reaktionen verursacht, wie wir dies z. B. bei

der Dehydratation von Hydrargillit feststellen konnten, bei der sekundär hydrothermal Böhmit gebildet wird.

Dieser Deutung der Dehydratationskurven widersprechen jedoch die Resultate, die sich beim Vergleich eben dieser Kurven mit den sowohl rechnerisch, als auch experimentell festgestellten Werten der Verteilung des Aluminiums auf die Oktaeder-, bzw. Tetraederschichten des Montmorillonits ergeben, wobei folgende bemerkenswerte Beziehungen festgestellt werden können:

1. Mit steigender Menge des der Synthese vorgelegten Magnesiumoxyds, also mit Zunahme des tetraedrischen Al^{IV}, erfolgt ein Anwachsen

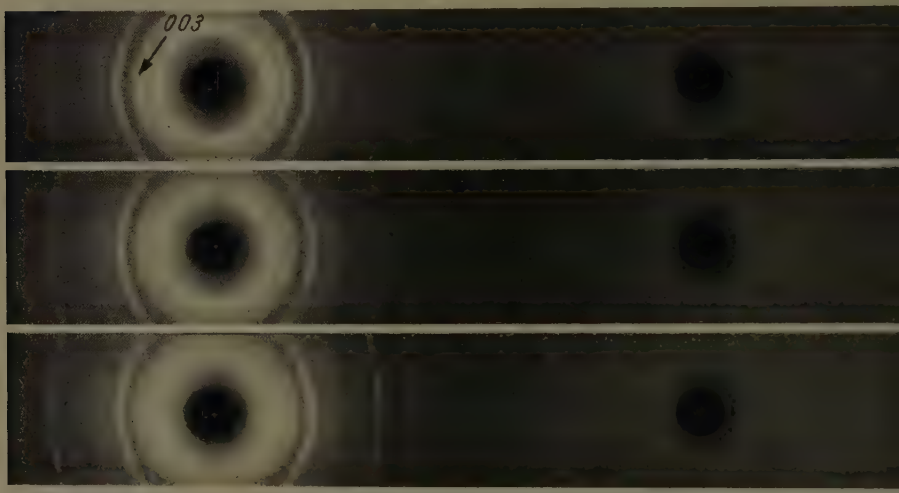


Abb. 12. Pulverdiagramme der bei 380° C getrockneten, der Thermowaage entnommenen Präparate V, VII und VIII.

sowohl der 1. als auch der 3. Entwässerungsstufe. Der Vergleich des tetraedrisch gebundenen Al^{IV} mit der OH-Menge, die der 3. Stufe entspricht, ergibt eine lineare Abhängigkeit, wie dies aus Abb. 11 ersichtlich ist. Die Anzahl der OH-Ionen wurde aus den Wassermengen der 3. Stufe (Abb. 9) und den in Tabelle 3 angegebenen Molekularformeln berechnet, was nicht ganz exakt ist, da ja das Rechnungsschema nicht alle Eigenschaften der Montmorillonite umfaßt. Unter Berücksichtigung der Stabilität der tetraedrisch koordinierten Ionen könnte man somit annehmen, daß das Wasser des 3. Entwässerungsmaximums von in die Tetraederschicht eingebauten OH-Ionen stammt, die in der Folge, wie in Abb. 11, mit OH^{IV} bezeichnet werden sollen. Diese Anordnung würde nun für den Strukturvorschlag von *D. McConnell* sprechen, der den Einbau von OH-Tetraedern in die Si—O-Schicht vorschlägt. Nimmt man ferner an, daß die OH-Tetraederspitzen mit ihren OH-Ionen in

die Oktaederschicht eingelagert sind, so ließe sich auch das Anwachsen der 1. Entwässerungsstufe mit zunehmendem Al^{IV}-Gehalt erklären.

2. Es ist ferner aus den Entwässerungskurven ersichtlich, daß die 2. Entwässerungsstufe mit zunehmender Al^{IV}-Menge abnimmt. Vergleicht man die OH-Menge der 2. Stufe mit der Summe der oktaedrisch

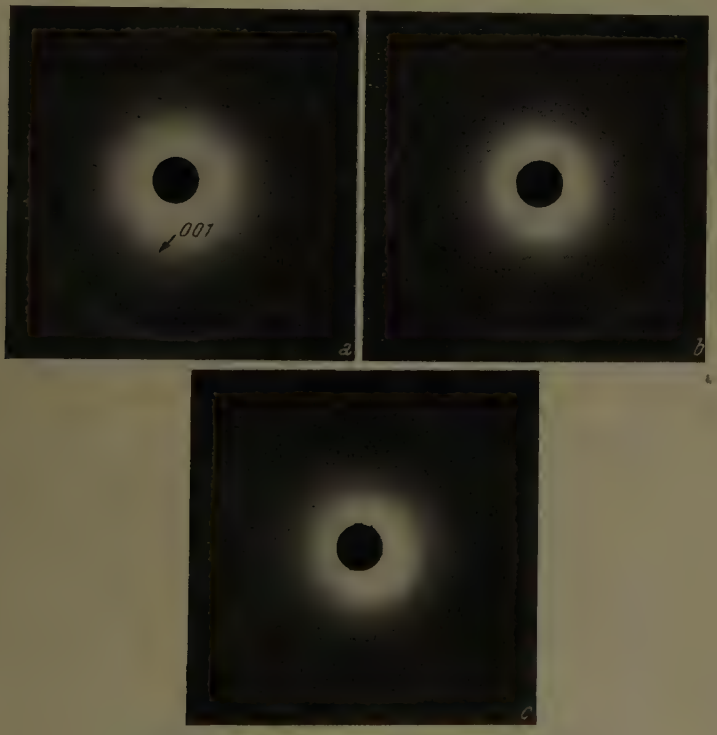


Abb. 13. 001-Interferenzen der Präparate V, VII und VIII (380° C).

gebundenen Ionen ($Al^{VI} + Mg^{VI}$), so ergibt sich auch hier eine lineare Abhängigkeit. Als Grenzfall, der wahrscheinlich nicht realisierbar ist, würde bei entsprechender Menge des der Synthese vorgelegten Magnesiumoxyds die 2. Stufe schließlich gänzlich verschwinden. Der entsprechende Montmorillonit läßt sich allerdings nicht nach dem von *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* angegebenen Schema formulieren, da die Menge des bei der Erhitzung austretenden Wassers viel zu groß ist. Man könnte zwar mit diesen Autoren annehmen, daß ein Gemenge vorliegt, jedoch konnte ein solches weder aus *Debye*-Aufnahmen, noch aus den DTA-Kurven nachgewiesen werden.

3. Mit abnehmender Menge des der Synthese vorgelegten Magnesiumoxyds fällt die Anzahl der tetraedrischen Al^{IV}-Ionen und gleichfallend

erfolgt auch eine Abnahme der 1. und 3. Entwässerungsstufe. Auch hier haben wir einen Grenzfall, und zwar würde dabei ein Montmorillonit resultieren, der nur ein Entwässerungsmaximum bei etwa 750° C aufweisen würde. In diesem Falle ließe sich die Idealstruktur durch die Formel $Si_4^{IV}(Al_{1,22}Mg)O_{10}(OH)_2$ wiedergeben, wobei allerdings auch hier die Anzahl der OH-Ionen problematisch ist.

Die Pulveraufnahmen der bei 380° C dem Ofen der Thermowaage entnommenen und sogleich in *Mark*-Röhrchen abgeschmolzenen Präparate V, VII und VIII zeigen, daß bei der hydrothermalen Synthese durchwegs gut ausgebildete (kristallisierte) Montmorillonite gebildet wurden. Aus den Aufnahmen in Abb. 12 ist ersichtlich, daß mit wachsend vorgelegter MgO-Menge typische Veränderungen der 00l-Interferenzen auftreten. Besonders gut läßt sich dies an der 003-Interferenz bei 3,18 Å (Indizierung nach *U. Hofmann* und *A. Hausdorf*[15]) beobachten, die bei Präparat V noch sehr stark ist, bei Präparat VII eine deutliche Intensitätsabnahme erfährt und bei Präparat VIII bereits vollständig diffus ist. Analog verhalten sich natürlich auch die 001-Interferenzen, wie dies aus den Pulveraufnahmen der Abb. 13 hervorgeht. Auch hier ist deutlich ersichtlich, daß bei Präparat VIII (3 Mol MgO) die 001-Interferenz nicht mehr auftritt.

Es wurden auch *Debye-Scherrer*-Aufnahmen an Präparaten gemacht, die bei der Thermoanalyse jeweils nach Erreichung der drei Entwässerungsmaxima dem Ofen entnommen wurden. Über die Änderungen der Röntgenstrukturen der synthetischen Montmorillonite in Abhängigkeit von den drei Entwässerungsstufen wird gesondert berichtet werden.

Die bei der Dehydratation der Montmorillonite erhaltenen Versuchsergebnisse weisen demnach eindeutig darauf hin, daß eine präzise Strukturanalyse der Montmorillonite nur auf Grund der Kenntnis der Verteilung der OH-Gruppen im Montmorillonitgitter möglich ist, das heißt es muß festgestellt werden, welchen Gitterbereichen die bei den drei Entwässerungsstufen austretenden OH-Ionen angehören. Es wird in der Folge versucht werden, bei der Synthese der Montmorillonite DO-Ionen ins Gitter einzubauen, und zwar so, daß diese Ionen jeweils mittels einer der Reaktionskomponenten in das System eingetragen werden sollen. Die Bestimmung des D-Gehaltes der einzelnen Wasserfraktionen, die bei den drei Entwässerungsstufen erhalten werden, soll angeben, aus welcher Gitterschicht der Wasseraustritt erfolgt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. *Matej Ferrich* für die mit großer Präzision durchgeführten chemischen Analysen der synthetischen Montmorillonitpräparate an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

[15] *U. Hofmann* und *A. Hausdorf*, Z. Kristallogr., Abt. A **104**, 265 (1942).

Über die Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit Chloriden.

Von

E. Hayek, J. Puschmann und A. Czaloun.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. Januar 1954.)

Durch Umsetzung von Chloriden mit Fluorsulfonsäure im wasserfreien System wurden $TiCl_2(SO_3F)_2$, $ZrF_3(SO_3F)$, $TaCl_3(SO_3F)_2$ und $SbCl_4(SO_3F)$ neben bekannten und weniger definierten Umsetzungsprodukten erhalten. Die Reaktionsfähigkeit der Chloride, die Löslichkeit, Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse der Reaktionsprodukte werden diskutiert.

Die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Chloride im wasserfreien System wurde bisher nur im Hinblick auf die Darstellung der Fluorsulfonate des Natriums[1] und Bariums[2] untersucht. Es schien uns die Verfolgung dieser Reaktion besonders mit höheren Chloriden von Interesse, weil hier verschiedenartige Produkte zu erwarten sind.

Die Entstehung der Fluorsulfonate nach der allgemeinen Gleichung

$$MeCl_x + x\,HSO_3F = Me(SO_3F)_x + x\,HCl \qquad (1)$$

ist nur bei niederen Wertigkeiten von Me zu erwarten, da die ähnlich gebauten wasserfreien Nitrate vierwertiger Elemente nicht mehr rein darstellbar sind und auch bei den Sulfaten höherwertiger Metalle Oxysalzbildung bevorzugt ist[3]. Die räumlichen Verhältnisse und Ionengrößen sind hier maßgebend. Intermediär gebildete Fluorsulfonate höherwertiger Elemente können nach der Gleichung

$$Me(SO_3F)_x = MeO(SO_3F)_{x-2} + S_2O_5F_2 \qquad (2)$$

neben der Bildung von Oxysalzen zur Entstehung des bisher nur aus SbF_5 und SO_3 hergestellten Pyrosulfurylfluorids[4] führen, welches zumindest formal das Anhydrid der Fluorsulfonsäure ist.

[1] *O. Ruff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 646 (1914).
[2] *M. Trautz* und *K. Ehrmann*, J. prakt. Chem. **142**, 79 (1935).
[3] *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **80**, 640 (1949).
[4] *E. Hayek* und *W. Koller*, Mh. Chem. **82**, 940 (1951).

Eine fluorierende Wirkung der Fluorsulfonsäure nach

$$x\,HSO_3F + MeCl_x = MeF_x + x\,HSO_3Cl \qquad (3)$$

kann eintreten, wenn die Bildung von Fluorid im Vergleich zu Chlorid energetisch begünstigt ist.

Als Ergebnis sei vorweggenommen, daß die Reaktion eindeutig nach Gl. (1) nur beim Magnesiumchlorid verlief. Die Bildung hochpolymerer Produkte durch Verkettung der Metallatome mit Sauerstoff in den nach Gl. (2) gebildeten Oxysalzen zeigte sich bei den Chloriden des Al, Sb^{III}, Nb und W, allerdings konnte $S_2O_5F_2$ als Spaltprodukt nur zum Teil nachgewiesen werden. Die Chloride des Ti, Sn^{IV}, Ta und Sb^V ergaben Fluorsulfonatchloride definierter Zusammensetzung oder im Gemenge, also Reaktion eines Teiles des Chlors nach Gl. (1), während Zr- und Th-Chlorid Fluorsulfonatfluoride nach Gl. (1) und (3) ergaben. Fluorierung zum Oxyfluorid zeigt PCl_5, während die stark homöopolar gebauten Verbindungen $HgCl_2$, CCl_4 und $SiCl_4$ keine Reaktion eingingen. Eine Redoxreaktion erlitt CrO_2Cl_2 und WCl_6 beim Umsatz ohne Lösungsmittel.

Versuche.

Die Umsetzung und die Isolierung der Produkte, die meist sehr wasserempfindlich sind, erfolgte unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß, die Filtration in der früher beschriebenen Apparatur[5].

Die folgenden Versuche sind nach steigender Wertigkeit von Me geordnet, dann entsprechend der Stellung in der Systemgruppe.

$MgCl_2$. Das wasserfreie Salz, das durch thermische Zersetzung des Ammoniumdoppelsalzes im HCl-Strom gewonnen war, wurde mit überschüssiger Fluorsulfonsäure umgesetzt, wobei zur Vollendung der Reaktion längere Zeit bis zum Siedepunkt erhitzt werden mußte. Die restliche Säure wurde abgegossen und durch Waschen mit SO_2Cl_2 und dann CCl_4 entfernt.

Die Analyse des klar wasserlöslichen Produktes ergab unter Annahme des Vorliegens von $Mg(SO_3F)_2$ gute Werte für SO_3 (gef. 71,5, ber. 72,0%) und Mg (gef. 11,0, ber. 10,9%), während der Fluorwert infolge der Hydrolyse mit 15,4% statt 17,1% schon auf gewisse Sulfatbildung schließen ließ. An Cl waren noch 0,3% zu finden.

$AlCl_3$. Im CO_2-Strom sublimiertes $AlCl_3$ wurde in SO_2Cl_2 (11 g in 100 ccm) gelöst und 30 g HSO_3F (15% Überschuß) zufließen gelassen. Es fiel ein gallertiger Niederschlag, HCl entwich beim Erhitzen, die Reaktion war erst nach 24stünd. Sieden beendet (Sdp. des SO_2Cl_2 69°). Das filtrierte, im Vak. getrocknete Produkt nahm Sulfurylchlorid unter Quellung wieder auf. Der Chlorgehalt von 6% war über die Hälfte geringer, als einer Verbindung $AlCl(SO_3F)_2$ entsprechen würde.

$SbCl_3$. Destilliertes $SbCl_3$ wurde mit der $1^1/_2$fachen äquivalenten Menge HSO_3F erhitzt. Das Chlorid schmolz und löste sich unter Gasentwicklung in der Säure auf, das Erhitzen auf den Siedepunkt (zirka 180°) wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung mehrere Stdn. fortgesetzt. Die Flüssigkeit blieb nach dem Abkühlen homogen. Beim Abdestillieren der Säure

[5] *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, Mh. Chem. 82, 205 (1951).

hinterblieb neben kristallinem Niederschlag ein Rückstand salbenartiger Konsistenz, in dem Fluorid, Sulfat und Chlorid nachgewiesen werden konnte. Eine Trennung konnte auch durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht erreicht werden.

$TiCl_4$. Beim Eintropfen von $TiCl_4$ in HSO_3F entsteht zunächst eine gelbe Fällung, welche bei Erwärmen zitronengelb wird, während sich HCl entwickelt. Die überschüssige Fluorsulfonsäure wurde durch Dekantieren und Schlämmen mit $S_2O_5Cl_2$ verdrängt, dann dieses durch SO_2Cl_2. Das abgesaugte Produkt wurde mehrere Tage im Vak. über P_2O_5 und NaOH gehalten.

Die Analyse ergab einen Fehlbetrag von zirka 3%, welcher auf Hydrolyse infolge der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit zurückgeführt wird. Das Verhältnis $Ti : Cl : SO_3 : F = 1 : 1,98 : 2,00 : 1,74$ stimmt mit Ausnahme des F gut auf eine Verbindung $TiCl_2(SO_3F)_2$.

Die zitronengelbe Substanz reagiert mit Wasser unter Zischen und ist bis 170° stabil.

	ber.	gef.	
Ti	15,12	14,75	14,88
Cl.....	22,40	21,70	21,82
SO_3	50,49	49,70	49,92
F	11,99	9,90	10,61

$ZrCl_4$. $ZrCl_4$ wurde mit überschüssiger HSO_3F zur Reaktion gebracht, dann bis 100° erhitzt (nicht höher, um Oxysalzbildung zu vermeiden!). Das Reaktionsprodukt wurde durch Behandlung mit CCl_4 von HSO_3F befreit. Das farblose Pulver war weniger feuchtigkeitsempfindlich als die Titanverbindung, es wird in Wasser ohne Zischen zu ZrO_2 hydrolysiert. Es ergab sich nach Ätherextraktion ein chlorfreies Produkt. Die Werte für Zr und SO_3 stimmen gut mit denen von $ZrF_3(SO_3F)$ überein. Fluor wurde qualitativ nachgewiesen.

	ber.	gef.
Zr	36,90	36,50
SO_3.....	32,35	32,20

$ThCl_4$. $ThCl_4$ wurde mit einem Überschuß von HSO_3F durch 10stünd. Kochen am Rückfluß umgesetzt. Das weiße Reaktionsprodukt wurde mit SO_2Cl_2 und CCl_4 isoliert. Es enthielt noch 1,7% Cl neben viel Fluorid. Die Th- und SO_3-Werte entsprachen keiner reinen Substanz, sondern ziemlich genau einem Gemisch von $ThF_3(SO_3F)$ und $ThF_2(SO_3F)_2$ im Verhältnis 1 : 1.

$SnCl_4$. Die Umsetzung des $SnCl_4$ mit HSO_3F vollzieht sich, obwohl in homogener Phase, äußerst langsam. Erst nach 15 Stdn. Kochen unter Rückfluß begann eine Trübung, nach 35 Stdn. war noch immer Gasentwicklung zu merken. Der weiße Niederschlag wurde mit Hilfe von SO_2Cl_2 isoliert. Seine Zusammensetzung entsprach einem Gemisch von $SnCl_3(SO_3F)$ und $SnCl_2(SO_3F)_2$ in Verhältnis von etwa 2 : 1.

PCl_5. Beim Auftropfen von HSO_3F auf PCl_5 tritt stürmische Reaktion unter Gasentwicklung ein, welche durch Eiskühlung gebremst werden muß. In einer Eis-Kochsalz gekühlten Gasfalle von — 16° wurde nichts zurückgehalten. Eine folgende KOH-Waschflasche zeigte starke Cl^-- und F^--

Reaktion. Nach Beendigung der freiwilligen Umsetzung wurde noch 2 Stdn. auf 100° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die dunkel gefärbte homogene Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei bis 150° nichts, dann bis 152° die gesamte Flüssigkeit überging (90 g aus 50 g PCl_5 und 120 g HSO_3F). Bei der Kondensation zeigte sich Schlierenbildung. Durch Eiswasser erfolgte Zersetzung eines Teiles, im Wasser waren hauptsächlich SO_4^{2-} und Cl^- nachzuweisen, daneben wenig PO_4^{3-}, aber kein F^-. Die Reaktion scheint demnach im wesentlichen nach $PCl_5 + 3\,HSO_3F = POF_3 + HCl + S_2O_5Cl_2 + HSO_3Cl$ zu verlaufen.

$SbCl_5$. Beim Eintropfen von 83 g $SbCl_5$ in 134 g HSO_3F (Molverhältnis 1 : 5) erfolgt zunächst keine Reaktion, es bleiben zwei Schichten. Durch Erwärmen auf 60° starke HCl-Entwicklung während 2 Stdn., durch Erhitzen auf 100° während 8 Stdn. Beendigung der HCl-Entwicklung und homogene Lösung. Beim Abkühlen Auskristallisieren farbloser Prismen. Die nicht umgesetzte Fluorsulfonsäure wurde im Vak. abdestilliert, dann noch 10 Stdn. bei 120° entfernt, schließlich noch mit SO_2Cl_2 mehrfach geschlämmt und das Lösungsmittel durch Evakuieren über P_2O_5 und KOH entfernt. Farblose Prismen, die sich unter dem Mikroskop bei 175° langsam zersetzen, bei 210° unter Blasenbildung schmelzen. In Wasser rasche Hydrolyse, mit Alkohol und Aceton heftige Reaktion. Die Analyse weist auf glatte Reaktion nach $SbCl_5 + HSO_3F = SbCl_4SO_3F + HCl$ hin.

	ber.	gef.	
Sb	33,55	33,25	33,32
SO_3	8,81	8,43	8,54
Cl.....	39,12	38,13	38,65
F	5,24	4,95	4,81

$NbCl_5$. Die Einwirkung der HSO_3F auf $NbCl_5$ erfolgt unter heftiger Gasentwicklung. Bei allen Versuchen, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren, wurden nur viskose Lösungen und Gallerten erhalten.

$TaCl_5$. Auch hier erfolgte heftige Reaktion unter Gasentwicklung und Bildung einer gelblichen Lösung, die nach längerem Erhitzen auf 80° homogen wurde. Beim Abdestillieren der überschüssigen HSO_3F entstand eine viskose Lösung, aus der auch mit SO_2Cl_2 kein fester Bestandteil abzuscheiden war. Das gleiche Reaktionsprodukt wurde auch bei Verwendung von Thionylchlorid als Verdünnungsmittel des Reaktionsgemisches erhalten.

Die Bestimmung der bei der Umsetzung frei werdenden Chlorwasserstoffsäure ergab 19,63 bzw. 19,65% gegenüber 19,89%, berechnet für die Bildung von $TaCl_3(SO_3F)_2$. Es wurde nun versucht, diese Verbindung auf anderem Wege zu gewinnen, nämlich durch Umsetzung mit dem Fluorsulfonsäureäthylester, wobei die Temperatur unter 60° gehalten werden mußte, um Zersetzung zu vermeiden. Der überschüssige Ester (Ausgangsverhältnis 1 : 3,5) wurde im Vak. abdestilliert, wobei das

Restprodukt dunkel gefärbt wurde. Durch Waschen mit Äther trat Aufhellung ein. Die Analyse des Produkts entsprach gut der Reaktionsgleichung:

$$TaCl_5 + 2\,C_2H_5OSO_2F = TaCl_3(SO_3F)_2 + 2\,C_2H_5Cl.$$

Fluor wurde qualitativ nachgewiesen.

Analyse.

	ber.	gef.	
Ta	36,26	36,70	36,38
Cl.....	21,95	21,12	21,29
SO_3	32,97	32,48	32,65

CrO_2Cl_2. CrO_2Cl_2 mischt sich nicht mit HSO_3F und reagiert erst bei 50° unter Gasentwicklung und Verfärbung zu grün. Bei 35° ist schon Abscheidung von weißen Flocken in der Säure zu merken, die aber nicht in isolierbarer Menge entstanden. In einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Gasfalle konnten erhebliche Mengen Cl_2 nachgewiesen werden.

WCl_6. Die Reaktion mit HSO_3F ohne Lösungsmittel geht unter Abkühlung von sich, wobei eine homogene braune Lösung entsteht; durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° wurde die Gasentwicklung zu Ende geführt. Die Gasfalle zeigte hier schon Sulfatreaktion. Das Abdestillieren der HSO_3F führte zu einem zähen dunklen Brei. Auch Verwendung von SO_2Cl_2 als Verdünnungsmittel des Reaktionsgemisches und Sättigung mit Cl_2, um eventuell Reduktion des sechswertigen W zu vermeiden, führten nicht zu isolierbaren Produkten.

Bei Verwendung von $S_2O_5Cl_2$ als Verdünnungsmittel ergab sich bei 70° Badtemp. stärkere Gasentwicklung, bei 130° war Sieden einer Flüssigkeit am Rückfluß zu bemerken. Die tiefbraune Lösung hellte sich auf und es fiel ein grüner Niederschlag. Nach 2 Stdn. Sieden wurde abdestilliert, es ging bei 68° eine größere Menge eines Gemisches von SO_2Cl_2 und SO_3 über. Die folgende Fraktion bei 152° war ein Gemisch von HSO_3F, HSO_3Cl und $S_2O_5Cl_2$. Der Rückstand wurde mit $S_2O_5Cl_2$ und anschließend CCl_4 bis zur Farblosigkeit des Ablaufenden gewaschen, es blieb ein tief dunkelgrünes Produkt. Seine Analyse ergab ein Verhältnis von $W : SO_3 : Cl : F$ etwa gleich $1 : 4 : 4 : 2$, woraus sich verschiedene Möglichkeiten der Zusammensetzung aus Fluorid, Chlorid, Fluorsulfonat und Chlorsulfonat ergeben, zwischen denen keine Entscheidung getroffen werden kann.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Reaktionsbereitschaft der Chloride gegenüber HSO_3F nimmt mit zunehmend homöopolarem Charakter ihrer Bindung ab; dies zeigt sich zunächst aus der praktisch völligen Reaktionsträgheit von $HgCl_2$, CCl_4 und $SiCl_4$. Anderseits reagieren mehr weniger rasch die Chloride derjenigen Elemente, welche edelgasähnliche Ionen mit Achterschale

bilden können, nämlich Mg, Al, Ti, Zr, Th, Nb, Ta, Cr und W, wobei innerhalb der gleichen Gruppen die leichteren Elemente, die kleiner sind und mehr zur Atombindung neigen, langsamer reagieren als die schwereren. Von den Verbindungen mit Ionen der Achtzehnerschale, die infolge stark deformierender Wirkung ebenfalls mehr dem homöopolaren Charakter zuneigen, zeichnet sich das Zinn durch besondere Reaktionsträgheit aus, während das Antimon in beiden Wertigkeitsstufen etwas rascher reagiert und in der 5. Stufe infolge der Löslichkeit in HSO_3F ein besonders gut kristallisiertes Produkt liefert. Die Stabilität dieser Verbindung $SbCl_4(SO_3F)$ gegen weitere HSO_3F-Einwirkung paßt gut zu der des $SnCl_4$, da $SbCl_4^+$ und $SnCl_4$ gleiche Elektronenzahl haben.

Daß die gesamten Chloratome nur bei 2- und 3wertigen Elementen durch die Fluorsulfonatgruppe ersetzt wurden, war im Hinblick auf die Verhältnisse der Ionengrößen zu erwarten. Grundsätzlich wäre die Möglichkeit auch bei den schwereren, 4wertigen Elementen (Zr und Th) gegeben, durch die eintretende Fluorierung wird sie aber zurückgedrängt. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Ersatz von Cl durch SO_3F immer nur die Bindung durch Elektronen *eines* Niveaus betrifft und stehen bleibt, bevor die Valenzelektronen des nächst inneren Niveaus beansprucht werden. So werden nur die zwei s-Elektronen bei Ti, Zr, Th und Ta vom SO_3F-Ion beansprucht und die d-Elektronen der inneren Schale nicht, und ebenso werden nur die zwei bzw. drei p-Elektronen bei Sn, P und Sb^{5+} abgespalten, jedoch die s-Elektronen der gleichen Schale der Chlorbindung (bzw. dem O bei P) belassen.

Die Redoxreaktion, welche das Cr erleidet, ist begründet durch das höhere Oxydationspotential einer annähernd als hochgeladenes Kation dem SO_3F' gegenüberstehenden Ionenart, im Vergleich mit derselben in mehr homöopolarer Bindung im Chlorid. Dies entspricht dem höheren „mittleren Elektronenbesitzanteil" im Sinne der Ausführungen des einen von uns[6] über den Oxydationsbegriff. So gibt CrO_2Cl_2 mit HSO_3F Chlorentwicklung, weil zwei Valenzelektronen in dem intermediär entstehenden (auch als Fällung zeitweilig sichtbaren) $CrO_2(SO_3F)_2$ viel stärker von dem SO_3F-Rest in Anspruch genommen — dem Cr völlig entzogen — sind als im CrO_2Cl_2 und zum Ausgleich entsprechend der formalen Gleichung $Cr^{6+} + 3\,Cl^- = Cr^{3+} + {}^3/_2\,Cl_2$ drängen. Analoge Beobachtungen wurden bereits früher bei Herstellung von Sulfaten[3] aus Chloriden in bezug auf die besondere Reduktionsempfindlichkeit z. B. von $V_2O(SO_4)_4$, $CrO(SO_4)_2$ und $WO(SO_4)_2$ gemacht.

Wir sind den Bayer-Werken, Leverkusen, für die Beistellung der Fluorsulfonsäure zu besonderem Dank verpflichtet.

[6] *E. Hayek*, Mh. Chem. 80, 243 (1949).

Der Reaktionstypus *A* starr + *B* gasförmig $\rightleftarrows$ *AB* starr.

(Zweite Mitteilung[1].)

Von

Gustav F. Hüttig.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Dezember 1953.)

IV. Pseudo-Gleichgewichte und deren Wandlung in der Richtung gegen endgültige thermodynamische Gleichgewichte (Alterungsvorgänge).

1. Pseudogleichgewichte.

In dem vorangehenden Kapitel III[1] haben wir den Gleichgewichtsdruck p in Abhängigkeit von der analytisch-chemischen Bruttozusammensetzung n des Bodenkörpers behandelt. Alle die dort getroffenen Aussagen über Gleichgewichtsdrucke erheben Anspruch darauf, daß für sie die im Kapitel I dargelegte klassische Betrachtungsweise, insbesondere auch die dort im Abschnitt 1 aufgenommenen Relationen Gültigkeit haben. Diese Beziehungen gelten unabhängig davon, ob sich der feste Bodenkörper im stabilen Zustand eines Minimums an freier Energie befindet und damit keiner Wandlungen mit der Zeit („Alterungen") mehr fähig ist, oder ob das Gegenteil zutrifft. Eine anschauliche Analogie hierzu ist durch den Hinweis gegeben, daß die Sättigungsdampfdrucke etwa des Wassers und des Benzols in der gleichen Weise thermodynamisch ausgewertet werden können, obgleich sich das flüssige Wasser, hingegen aber nicht das Benzol, im thermodynamisch stabilen Zustand befindet.

Trotzdem müssen wir uns — besonders auf dem von uns hier zu behandelnden Gebiete — vor Augen halten, daß der sich einstellende Gleichgewichtsdruck bei dem Vorliegen instabiler (also aktiver, das heißt durch einen Überschuß an freier Energie charakterisierter) Zustände im festen Bodenkörper ein völlig anderer sein kann, als der Gleichgewichts-

[1] I. Mitt.: Mh. Chem. 85, 98 (1954).

druck, der sich über dem Bodenkörper von der gleichen analytisch-chemischen Zusammensetzung, jedoch im stabilen (das heißt im Minimum an freier Energie befindlichen) Zustand einstellt. Um hier eine Unterscheidung zu treffen, wollen wir den letzteren Druck als den „endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruck" $= p$ bezeichnen und ihn den sich über aktivierten Phasen einstellenden „Pseudogleichgewichtsdruck" $= p'$ gegenüberstellen.

Wenn also für eine Reaktion, bei welcher sowohl die starren Ausgangsstoffe, wie auch die entstehenden Stoffe nur in ihren stabilen Zuständen vorliegen, die Beziehung

$$F = n\,R\,T \ln (p/P)$$

gelten muß (vgl. Kap. I, Abschn. 1), so werden hiervon Abweichungen auftreten, wenn an der Gleichgewichtsausbildung auch aktive Phasen beteiligt sind, in welchem Falle dann gelten muß:

$$F' = F + F_{AB} - F_A = n\,R\,T \ln (p'/P),$$

wobei F_{AB} bedeutet den (im Vergleich zum stabilen Zustand) im Gleichgewicht vorhandenen Mehrgehalt an freier Energie der Phase $A\,B$ und F_A den Mehrgehalt an freier Energie der Phase A. Für manche Zwecke ist es anschaulicher, diesen Sachverhalt in die Form

$$F_{AB} - F_A = n\,R\,T \ln (p'/p)$$

zu kleiden.

Rein qualitativ können wir also voraussagen, daß im Vergleich zu einem nur aus stabilen Phasen aufgebauten Gleichgewichtssystem jede Aktivität der Phase $A\,B$ zu einem Gleichgewichtszustand $p' > p$, hingegen jede Aktivität der Phase A eine Einstellung $p' < p$ bewirkt und nur, wenn die beiden Phasen im gleichen Ausmaße aktiviert sind, wenn also $F_{AB} = F_A$ ist, ist der Wert des sich einstellenden Pseudogleichgewichtsdruckes p' gleich dem endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruck p.

Praktisch ist wohl der häufigste Fall der, daß dem *Abbau* eine stabile Phase wie beispielsweise natürlicher Kalzit oder Magnesit zugeführt wird (also $F_{AB} = 0$) und daß im Abbau aktive, vielfach sehr langlebige Zustände der Phase A entstehen (also $F_A =$ sehr groß), so daß die zur Beobachtung gelangenden Pseudogleichgewichtsdrucke wesentlich tiefer als die endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdrucke liegen müssen. Ein Zahlenbeispiel mag hierüber eine anschaulichere Vorstellung geben: Auf Grund von direkten kalorimetrischen Messungen[2] wurde beispielsweise gefunden, daß ein bei 550° C aus Zillertaler Magnesit entstandenes MgO pro 1 Mol um etwa 6200 cal an Energie mehr enthalten kann, als das stabile (hochgeglühte) MgO und daß dieser Mehrgehalt

[2] *G. F. Hüttig, F. v. Kahler* und *G. Meyenburg*, Kolloid-Z. **124**, 160 (1951).

selbst dann nicht wesentlich abnimmt, wenn man dieses aktive Magnesiumoxyd wochenlang bei 550° (und auch höher) hält. Wenn man die gesamte Energie gleich der freien Energie setzt, was größenordnungsmäßig sicher zutrifft, so ergibt sich in unsere obige Gleichung eingesetzt,

$$-6200 = 1{,}985 \cdot (550 + 273) \cdot 2{,}303 \log (p'/p),$$
$$\underline{p'/p = 0{,}023.}$$

Das bedeutet, daß in einem solchen Falle der manometrisch beobachtete Pseudogleichgewichtsdruck nur etwa ein Vierzigstel des endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruckes sein kann. In der Tat verzeichnet die Literatur beobachtete Zersetzungsdrucke, die teilweise einen noch kleineren Bruchteil angeben[3].

Diskrepanzen, welche in der entgegengesetzten Richtung liegen, treten dann auf, wenn man dem *Aufbau* eine stabile Phase, wie beispielsweise ein hochgeglühtes Oxyd des Magnesiums oder Kalziums oder Zinks, zuführt (also $F_A = 0$ ist) und etwa durch Zuführung von CO_2 unter Druck versucht, das Karbonat zu bilden. Die Schwierigkeiten, welche hier beispielsweise bei der Umwandlung von MgO in $MgCO_3$ auftreten, lassen sich so verstehen, daß auch das $MgCO_3$ sich primär nur in einem hochaktiven Zustande bilden kann (F_{AB} = sehr groß), dem sehr hohe Pseudogleichgewichtsdrucke entsprechen, die zunächst einmal bei der Bildung des $MgCO_3$ aufgebracht werden müssen (vgl. Kap. V, Abschn. 2). Schwierigkeiten dieser Art sind in der präparativen Chemie wohl bekannt[4].

Als Pseudogleichgewicht muß schließlich auch die Einstellung des Druckes bei den klassischen, der *Gibbs*schen Funktion gehorchenden Systemen (vgl. Kap. III) angesprochen werden, indem dort lediglich der hochaktive Zustand, in welchem sich die Moleküle der Phase AB bzw. A befinden, den beobachteten Gleichgewichtsdruck bestimmen. Die hier zutreffende Stellungnahme kann wohl nur die sein, daß es sich fraglos in der Phasengrenzfläche starr/starr um hohe Werte F_{AB} und F_A handelt, daß aber immer gelten muß $F_{AB} = F_A$ und der beobachtete Pseudogleichgewichtsdruck ebenso groß ist, wie der endgültige thermodynamische Gleichgewichtsdruck, der etwa nach der „molekularen Entzahnung" der beiden Phasen seine Herrschaft antritt. Will man den wirklich endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruck direkt experimentell erfassen, so bleibt nichts anderes übrig, als daß man ausprobiert, wie hoch der B-Druck über einem *Gemisch* von A und AB genommen werden muß, damit keinerlei Veränderung in dem Boden-

[3] Vgl. die diesbezügliche Zusammenstellung bei *E. Cremer* und *F. Gatt*, Radex-Rundschau **1949**, 144.

[4] Vgl. z. B. *G. F. Hüttig*, *A. Zörner* und *O. Hnevkovsky*, Über die Darstellung von neutralem $ZnCO_3$. Mh. Chem. **72**, 31 (1938).

körper eintritt. — Die Vorstellung, daß hier innerhalb der verzahnten Phasengrenzfläche $F_{AB} = F_A$ sein muß, gründet sich auf die Überlegung, daß immer eine gewisse Arbeit aufgebracht werden muß, um im Verlaufe des Abbaues ein gewöhnliches AB-Molekül zu einem Grenzflächenmolekül zu machen, worauf dann nach erfolgter Reaktion dieser Arbeitsaufwand wieder zurückgewonnen wird, wenn nämlich bei weiter fortschreitender Reaktion das in der Grenzfläche liegende Molekül A wieder zu einem gewöhnlichen Molekül wird. Letzten Endes bedeutet der relativ energiereiche Zustand der Phasengrenzfläche nur eine Verringerung der Aktivierungswärme des Vorganges, aber keine die Lage des Gleichgewichtes beeinflussende Energie.

Es ist schließlich notwendig anzunehmen, daß die für die Teilnahme an der Gleichgewichtseinstellung maßgebliche Aktivität der starren Phasen durch adsorptive Anlagerung verändert werden kann, und zwar um so mehr, je dichter der Belag, also je höher der Gasdruck ist[5]. Dieser Umstand kann mit dazu beitragen, daß bei einer Einstellung von oben andere Aktivitäten angetroffen werden, wie bei einer Einstellung von unten, und daß auch ein Einfluß auf die Abhängigkeit des beobachteten Enddruckes von dem relativen oder absoluten Volumen der Gasphase in Erscheinung tritt. Bei der hier angedeuteten Phänomenologie wird man allerdings sehr sorgfältig wägen müssen, inwieweit hier Pseudogleichgewichte zur Diskussion stehen oder aber es sich gar nicht um solche, sondern um Reaktionshemmungen (wie z. B. sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeiten, vgl. Kap. V) handelt[6].

2. Alterungsvorgänge.

Die vorangehenden Darlegungen über Pseudogleichgewichte setzen voraus, daß sie einer thermodynamisch reversiblen Betrachtungsweise zugänglich sind, daß sie also ohne Änderung der Entropie verlaufen. Etwaige Alterungsvorgänge sollen im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Druckeinstellung so langsam verlaufen, daß sie außerhalb des Rahmens der bisherigen Betrachtung fallen.

Bei den nachfolgenden Ausführungen werden die Alterungsvorgänge mit berücksichtigt. Wir wollen darunter alle diejenigen Vorgänge verstehen, welche sich früher oder später ereignen müssen und als eine Verminderung der Differenz $(F' - F)$ energetisch beschrieben werden können. Wir wollen auf dem vorliegenden Gebiete die folgenden Arten von Alterungsvorgängen unterscheiden.

[5] Vgl. hierzu *H. Forestier, J. Maurer, J. P. Kiehl* und *P. Stahl*, I. Plansee Seminar „De re Metallica", S. 8. Metallwerk Plansee, Reutte (Tirol). 1953. — *H. Forestier* und *J. P. Kiehl*, C. r. acad. sci., Paris **230**, 2288 (1950). — *J. P. Kiehl*, ibid. **234**, 943 (1952).

[6] *E. Cremer* und *K. Allgeuer*, Radex-Rundschau **1953**, 54.

A. Die *molekulare Entzahnung* der Phasen AB und A. Dieser Vorgang ist bereits in Kap. II beschrieben worden. Da hier die Differenz $(F' - F)$ sehr klein (praktisch gleich Null) ist, so wird sich dieser Vorgang praktisch auch nicht auf eine Veränderung des zugehörigen Gleichgewichtsdruckes auswirken. Wohl aber können sich in einem Bodenkörper mit relativ großer Phasenentwicklung seine strukturempfindlichen Eigenschaften merklich ändern.

B. Die *Entmischungserscheinungen.* Wir haben im Kap. III bei verschiedenen Abbauisothermen gesehen, daß Bodenkörper mit variabler Zusammensetzung auftreten können. Hierbei kann der Bodenkörper in Gebiete einer Übersättigung kommen, welche sich mit der Zeit (im allgemeinen um so rascher, je höher der Grad der Übersättigung ist) in zwei verschiedene Phasen entmischen.

C. Das *Ausheilen von Phasen.* Als Regel kann man damit rechnen, daß sich jede im Abbau oder Aufbau bildende Phase zunächst in aktiven Zuständen (amorph, Gitterbaufehler, hoher Dispersitätgrad u. a.) entsteht, deren Fehler — insofern diese nicht dem thermischen Gleichgewicht entsprechen — mit der Zeit ausgeheilt werden.

Im nachfolgenden Abschnitt sind die Wandlungen beschrieben, welche die festen Phasen eines Bodenkörpers im Verlauf eines Abbaues erleiden, der so geführt wird, daß der Verlauf auch durch Alterungserscheinungen bestimmt wird.

3. Die Wandlungen der festen Phasen im Verlauf eines Abbaues.

Auf Grund der Gesamtheit des derzeit vorliegenden Beobachtungsmaterials können die Wandlungen der festen Phasen im Verlauf eines Abbaues in die folgenden zeitlich aufeinanderfolgenden Perioden eingeteilt werden:

a) Periode der *ersten homogenen Umwandlung.* Das Ausgangsprodukt AB gibt bei kontinuierlich abfallendem Gleichgewichtsdruck etwas von seinem Gehalt an B an die Gasphase ab. Bei kristallisierten Stoffen ändert diese Abgabe das Röntgenbild nicht wesentlich. Es liegt eine einzige homogene Phase vor, deren Gehalt an B während dieser Periode kontinuierlich immer mehr unterhalb den von der stöchiometrischen Zusammensetzung gegebenen Wert sinkt. Beispielsweise scheint es bei dem System CaO/CO_2 möglich zu sein, bis zu 12% des ursprünglich in dem Bodenkörper vorhandenen CO_2 zu entziehen, ohne daß das Vorhandensein von CaO röntgenoskopisch nachweisbar wird. — b) Periode der *Entmischung in zwei feste Phasen.* In der vorangehenden Periode liegt ein Zustand vor, der rein formal als eine feste Lösung des Stoffes A in dem Stoffe AB beschrieben werden kann. Im Verlaufe des Abbauvorganges kann es zu einer Sättigung (entsprechend einer

Bruttoformel AB_x, wobei $x < 1$ ist) und dann zu einer Übersättigung kommen. Das Ausmaß der Übersättigung, welches zu einer Entmischung erforderlich ist, dürfte gegenüber äußeren Umständen und insbesondere gegenüber Verunreinigungen empfindlich sein. Jedenfalls kann als nächster Vorgang eine Disproportionierung in zwei Phasen von der Zusammensetzung AB_x und AB_y eintreten (wobei $y < x$ und $y > 0$ ist). Entsprechend dem *Hedvall*schen Prinzip ist von einem in einer solchen Umwandlung begriffenen System eine gesteigerte Reaktivität zu erwarten. — c) Periode des *Abbaues* mit *zwei festen Phasen*. Würde hier die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes nur von den in den Phasengrenzflächen liegenden Molekülen abhängen, dann würde sich auch die Zusammensetzung AB_x und AB_y nicht ändern und die beobachteten Gleichgewichtsdrucke müßten konstant sein. Ansonsten muß mit einem schwachen Absinken des Wertes x bzw. des beobachteten Gleichgewichtsdruckes und vielleicht einem schwachen Ansteigen des Wertes y gerechnet werden. — d) Periode der *zweiten homogenen Umwandlung*. Sobald die Phase AB_x infolge des Abbaues aufgebracht wird, setzt der einphasige Abbau von AB_y ein, in dessen Verlauf y kontinuierlich auf den Wert Null absinkt. Die Gleichgewichtsdrucke werden allmählich sehr klein. Es ist ja auch allgemein bekannt, daß bei der thermischen Zersetzung die letzten Gasreste in dem Abbauprodukt sehr hartnäckig festgehalten werden. — e) Periode der *Ausheilung der Gitterbaufehler*. Die nach der praktisch vollständigen Entgasung vorliegende feste Phase kann infolge eines hohen Dispersitätsgrades und infolge von Störungen des Kristallgitters und der Mosaikstruktur noch sehr aktiv sein. Dieser Zustand trägt noch individuelle Merkmale der Vorgeschichte (Erinnerungsvermögen der festen Materie) und räumt den präparativen Variationsmöglichkeiten ein großes Gebiet ein. Wird das Abbauprodukt bei der isothermen Zersetzungstemperatur belassen, so tritt eine Ausheilung der Gitterbaufehler oder allgemeiner ein Zurückgehen der Aktivität ein, bis schließlich der stabile Endzustand erreicht ist. Auch in dieser Periode einer Umgruppierung der Gitterbausteine kann ein *Hedvall*-Effekt in Erscheinung treten.

Das oben dargelegte Schema gilt für den allgemeinsten Fall, also dort, wo α von Null und von 1 verschieden ist. Wenn $\alpha = 0$ ist, wenn also ein ideales klassisches System vorliegt, dann wird der Vorgang *nur* aus der Periode c bestehen, wobei x der strengen stöchiometrischen Zusammensetzung des Stoffes AB entspricht und $y = 0$ ist. Im allgemeinen wird sich aber auch hier (wenn die Abbautemperaturen nicht nahe an den Schmelzpunkten liegen) eine Periode e anschließen. — Bei Systemen, welche durch ein $\alpha = 1$ gekennzeichnet sind, wird nur eine Periode a zur Beobachtung gelangen, welche kontinuierlich und ohne nachweislichen Umbruch in die Periode d übergeht. Die Diskussion

dieser beiden Grenzfälle läßt auch erkennen, in welcher Weise die einzelnen Perioden hervor- bzw. zurücktreten werden, wenn sich die Werte von α von Null gegen 1 bewegen.

Von Interesse ist es auch festzustellen, in welcher Weise sich einige markante Eigenschaften des Bodenkörpers im Verlauf eines isothermen Abbaues verändern, zumal dies auch ein wichtiger Schlüssel für die Aufstellung des vorangehenden Schemas ist[7]. Umfassende Untersuchungen liegen diesbezüglich in dem System Fe_2O_3/H_2O vor[8], wo allerdings der Abbau nicht isotherm, sondern isobar durchgeführt wurde (Abb. 1). Die jungen Präparate dieses Systems sind durch ein α gekennzeichnet, das nahe an 1 liegt, wohingegen für die geologisch gealterten Präparate, wie z. B. das Mineral Nadeleisenerz ($Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$), der α-Wert relativ näher an Null liegt.

Das in dem vorliegenden Abschnitt aufgestellte allgemeine Schema für den Verlauf eines Abbaues ist eine statistische Verwertung der Gesamtheit der derzeitigen Erfahrungen. Es wäre für den hier interessierenden Reaktionstypus dringend notwendig,

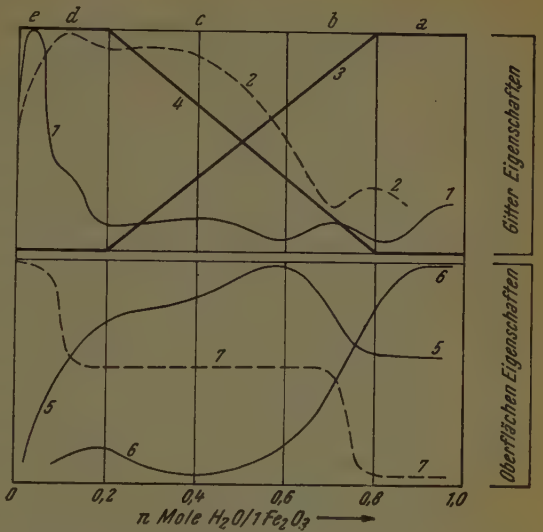


Abb. 1. Veränderungen einiger Eigenschaftswerte im Verlaufe der Entwässerung des Nadeleisenerzes $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$. Die Differenz des höchsten und des niedrigsten Eigenschaftswertes, der im Verlauf eines Abbaues beobachtet wird, ist für alle Eigenschaften durch die gleiche Ordinatenlänge abgebildet.

Gittereigenschaften:

Kurve 1: Logarithmus der magnetischen Suszeptibilität.

Kurve 2: Scheinbares Molvolumen des $Fe_2O_3 = m$, aus den pyknometrisch bestimmten Dichten errechnet nach $m = (Mv - Mv_0 \cdot n)(1 - n)$, wobei Mv = Molekularvolumen des betreffenden Präparats, Mv_0 = Molekularvolumen des Nadeleisenerzes.

Kurven 3 und 4: Intensitäten der Linien des Röntgenogrammes von AB bzw. von B. Die in der Abbildung eingezeichneten Kurven sind schematisch durch Analogiebildung mit den Ergebnissen an anderen Systemen eingezeichnet.

Oberflächeneigenschaften:

Kurve 5: Sorptionskapazität gegenüber Methanoldampf.

Kurve 6: Sorptionskapazität gegenüber gelöstem Kongorot (und ähnlich S. Fuchsin).

Kurve 7: Verschiebungen der Farbe gemäß dem *Ostwald*schen Farbatlas.

[7] Vgl. Handbuch der Katalyse, Bd. VI, loc. cit., S. 510.

[8] Vgl. die Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur in *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Hydroxyde und Oxydhydrate, S. 569. Leipzig: Akad. Verlags-Ges. 1937.

ein in jeder Beziehung einwandfreies Schulbeispiel zu schaffen, bei dem der isotherme Verlauf auch durch sorgfältige Röntgenaufnahmen verfolgt wird und eine Reihe von Unsicherheiten vermieden wird. Zu den letzteren gehört die Gefahr, daß der Bodenkörper in einem Zustand vorliegt und untersucht wird, der kinetisch inhomogen ist. Wir wollen darunter die Erscheinung verstehen, daß namentlich bei Verwendung relativ großer, geballter Einwaagen, die der Einwirkung der Wärme zunächst ausgesetzten Randbezirke in ihrem Abbau bis zu wesentlich späteren Lebensperioden vorgeschritten sind, als das Innere. Auch wäre zu bedenken, daß es sich in diesen Fällen meist um die Beobachtung von Pseudogleichgewichten handelt, welche bei längerer Reaktionsdauer und Unterbrechungen des Reaktionsablaufes sich (beispielsweise durch Entzahnungen in den Phasengrenzflächen u. a.) in unkontrollierbarer Weise ändern können.

In der angegebenen Richtung haben die letzten Jahre zum Teil sehr wertvolle Beiträge gebracht. Wir heben hervor die Untersuchungen von *Haul*[9] und Mitarbeitern über die thermische Zersetzung von Dolomit, welche auch röntgenoskopisch[10] und durch differentielle thermische Analyse[11] verfolgt wurde, die Mitteilungsreihe von *Gregg* und *Willing*[12] über die Dehydratation von Gips, welche durch Adsorptionsmessungen und Messungen des spezifischen Gewichtes, des Sedimentationsvolumens und des Schüttgewichtes charakterisiert wurde. Elektronenmikroskopische Beobachtungen liegen vor von *Beischer*[13] und *H. Kedesky*[14] und Beobachtungen auf der Heizbank von *Brandstätter* und *Breuer*[15]. Es wurden ferner beschrieben die Zwischenprodukte, welche sich bilden bei der thermischen Zersetzung von $KClO_4$[16], von $PbCO_3$[17], von Vanadinoxyden[18], von Pyrit[19], von verschiedenen Dehydratationen[20], von Thoriumoxalat[21],

[9] *R. A. W. Haul* und *H. Herpbek*, Amer. Mineralogist **37**, 166 (1952) und die dort zitierten vorangegangenen Mitteilungen.

[10] *H. G. F. Wilsdorf* und *R. A. W. Haul*, Nature **167**, 945 (1951).

[11] *R. A. W. Haul* und *H. Herpbek*, Naturwiss. **38**, 283 (1951).

[12] *S. J. Gregg* und *E. G. J. Willing*, 4. Mitt.: J. Chem. Soc. London **1951**, 2921.

[13] *D. Beischer*, Z. Elektrochem. **49**, 479 (1943).

[14] *H. Kedesky*, Ber. dtsch. keram. Ges. **24**, 201 (1943).

[15] *M. Brandstätter* und *G. Breuer*, Scientia pharmaceut. **19**, 90 (1951).

[16] *A. Glasner* und *A. E. Simchen*, Bull. soc. chim. France, Mém. (5) **18**, 233 (1951).

[17] *A. Nicol*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 670 (1948).

[18] *W. Klemm*, Angew. Chem., Abt. A **59**, 164 (1947).

[19] *G.-M. Schwab* und *A. Karatzas*, Kolloid-Z. **106**, 126 (1944).

[20] *E. Thilo*, Über den Mechanismus der Kristallwasserabgabe aus kondensierten Phosphaten. Berlin: Akademie-Verlag. 1952. — *G. B. Frost*, *K. A. Moon* und *E. H. Tompkins*, Canad. J. Chem. **29**, 604 (1951). — *Tran-Huu-Thee* und *M. Prettre*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 366 (1952). — *N. Sasaki* und *R. Ueda*, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **25**, 67 (1951).

[21] *R. Beckett* und *M. E. Winfield*, Austral. J. Sci. Res., Sect. A **4**, 644 (1951).

von Uranyloxalat[22] und Röntgenuntersuchungen im Verlaufe des Kalkbrennens[23]. Über die Wandlungen im Bodenkörper während der Wasserstoffabspaltung aus $LiAlH_4$ berichten *Garner* und *Haycock*[24], über die Gefüge- und Strukturänderung eines Böhmitgeles im Verlaufe seiner Entwässerung *Blanchin*, *Imelik* und *Prettre*[25] und über die Veränderungen von $KMnO_4$ im Elektronenstrahl *Glemser* und *Butenuth*[26].

Um Pseudogleichgewichte möglichst rasch in echte thermodynamische Gleichgewichte überzuführen, wurde eine Methode ausgearbeitet, welche bei möglichst hohen Temperaturen und damit auch bei hohen Drucken im Autoklaven arbeitet[27].

4. Die spezifischen Eigenschaften der Bodenkörper. — Erinnerungsvermögen der festen Materie.

Der Abb. 1 entnimmt man, daß die spezifischen Eigenschaften der Bodenkörper weit von denjenigen abweichen, welche sich nach einer Mischungsregel für eine Mischung der im Bodenkörper enthaltenen Phasen ergeben würden. Man darf annehmen, daß diese Diskrepanz um so größer ist, je mehr sich das System von einem *Gibbs*schen (und allenfalls *Zsigmondy*schen) Verhalten entfernt und dem *Langmuir*schen (allenfalls *van 't Hoff*schen) Verhalten nähert. Es kann ein ganzer Komplex verschieden gekennzeichneter aktiver Zustände vorliegen, zu denen auch eine innige Mischung zweier Komponenten gezählt werden muß. Wenn auch die angewandte Chemie aus den großen präparativen Möglichkeiten beispielsweise bei der Herstellung geeigneter spezifischer Katalysatoren oder Oxydmagnete Nutzen gezogen hat, so sind die zugehörigen theoretischen Grundlagen, wie sie beispielsweise als „Chemie der Gemische" in die Literatur eingegangen sind[28], noch sehr in den Anfängen.

Etwas übersichtlicher, aber auch von einer noch nicht erschöpften Mannigfaltigkeit sind die aktiven Abbauprodukte, welche praktisch keinen Gehalt der flüchtigen Komponente B mehr haben. An diesen hat sich die Lehre von den aktiven Zuständen gebildet, welche wichtige Teile des Lebenswerkes von *R. Fricke* darstellt. Die spezifische Eigenart

---

[22] *A. Bouillé, R. Jary* und *M. Dominé-Bergès*, C. r. acad. sci., Paris **230**, 300 (1950).

[23] *G. L. Clark, W. F. Bradley* und *V. J. Azbe*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 972 (1940).

[24] *W. E. Garner* und *E. W. Haycock*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **221**, 335 (1952).

[25] *L. Blanchin, B. Imelik* und *M. Prettre*, C. r. acad. sci., Paris **233**, 1106 (1951).

[26] *O. Glemser* und *G. Butenuth*, Optik **10**, 42 (1953).

[27] *G. F. Hüttig* und *W. Dauschan*, Mh. Chem. **82**, 742 (1951).

[28] *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, Z. anorg. Chem. **272**, 40 (1953). — Vgl. auch *K. Torkar*, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 149 (1953).

dieser Aktivität kann noch deutliche Beziehungen zu dem Ausgangsstoff AB zeigen. Man spricht von einem „Erinnerungsvermögen" oder einem „Gedächtnis" der festen Materie oder auch von einem „Erbeffekt". *Glasner* und *Weidenfeld*[29] finden diesen Effekt auch bei der thermischen Zersetzung von Kaliumchlorat und Chlorat-Chlorid-Mischungen und führen die unterschiedlichen Ergebnisse früherer Autoren auf die Verwendung von KCl mit verschiedener Vorgeschichte zurück. In diesem Zusammenhang sei auch auf die älteren Arbeiten von *W. Schröder*[30] und von *Hüttig* und Mitarbeitern[31] hingewiesen.

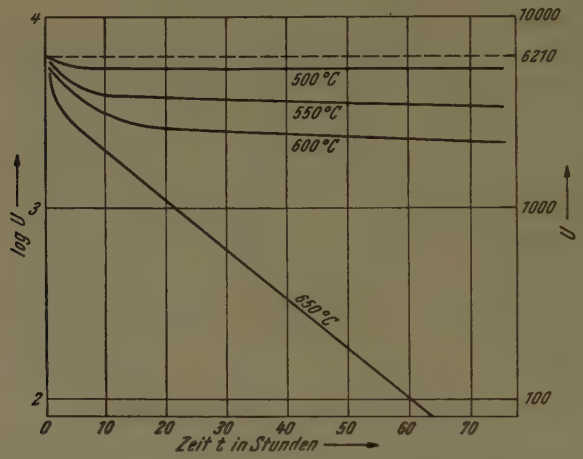


Abb. 2. Die Änderung des Energiegehaltes U von 1 Mol MgO mit der Zeit τ bei verschiedenen Temperaturen.

5. Zur Alterungskinetik eines aktiven Stoffes.

Als Beispiel[32] einer Alterungskinetik eines im Abbau entstandenen Stoffes A wählen wir ein Magnesiumoxyd, welches aus einem Zillertaler Rohmagnesit durch eine dreistündige thermische Zersetzung bei 550° entstanden ist. Durch Messung von Lösungswärmen wurde festgestellt, daß dieses Präparat um 6210 cal ($= U_0$) pro 1 Mol MgO mehr Energie

[29] *A. Glasner* und *L. Weidenfeld*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2464 (1952).

[30] *W. Schröder*, Z. Elektrochem. **49**, 38 (1943).

[31] *G. F. Hüttig* und *W. Kunda*, Kolloid-Z. **106**, 166 (1944). — *G. F. Hüttig*, Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Prag **1944**, 15. H.; Handbuch der Katalyse, loc. cit., Bd. VI, S. 518ff. 1943. — Weitere gut untersuchte Fälle gibt *R. E. Liesegang*, Kolloid-Z. **107**, 128 (1944), ferner *A. Liebhafsky* und *L. B. Bronk*, Nature **152**, 695 (1943). — Vgl. auch *C. J. Smithells*, Tungsten, S. 18. Chapman und Hall. 1946 und *E. Berl*, Chem. Ingenieurtechnik, Bd. III, S. 487, woselbst Erinnerungsvermögen auf die Phasengrenzflächen zwischen Mosaikstruktur lokalisiert wird.

[32] *G. F. Hüttig, F. v. Kahler* und *G. Meyenburg*, Kolloid-Z. **124**, 160 (1951). — Vgl. auch *W. Treffner*, Radex-Rundschau **1950**, 125.

enthält als ein hochgeglühtes, also stabiles MgO. Nun wurde dieses Präparat bei konstant gehaltener Temperatur $= t$ gealtert und nach bestimmter Zeit $= \tau$ kalorimetrisch wieder sein U-Wert bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 dargestellt, indem dort die Abhängigkeit der Größe U (Ordinate proportional log U geteilt) von der Zeit τ (Abszisse, Teilung in Stdn.) für vier verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Nach den bekannten Regeln der auf die absolute Schmelztemperatur bezogenen Temperaturzählung muß man annehmen, daß bei dem Magnesiumoxyd etwa bei 480° die „Selbstdiffusion in der Oberfläche" und bei etwa 650° die „Selbstdiffusion im Kristallgitter" beginnt, „merklich" zu werden. Wohl im engen kausalen Zusammenhang damit beobachtet man unterhalb 480° überhaupt keine nachweisbare Alterung, etwa bis zu 600° eine Alterung, welche sich rasch einem noch sehr hochliegenden Grenzwert nähert, also offenbar eine nur die Oberflächenschichten erfassende Alterung ist, während bei 650° (und wahrscheinlich auch bei höheren Temperaturen) der Energiegehalt des Präparats mit der Zeit nach einer e-Potenz absinkt. Sieht man von der in den ersten Stunden auftretenden kleinen, offensichtlich auf Oberflächenalterung zurückzuführenden Abweichung ab, so handelt es sich hier um eine das gesamte Kristallgitter in einfacher gesetzmäßiger Weise erfassende Alterung.

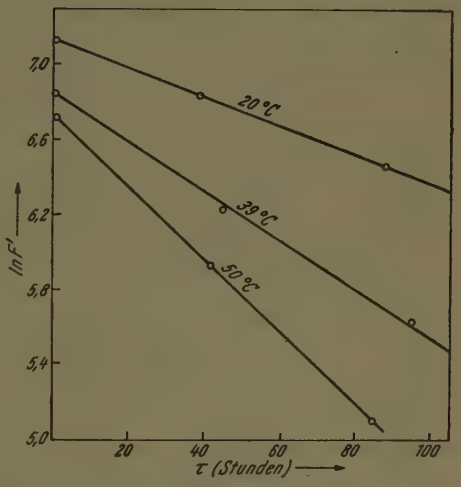


Abb. 3. Die Änderung des freien Energieinhaltes F' von adsorbiertem NH_3 auf NaCl mit der Zeit τ bei verschiedenen Temperaturen.

In der letzten Zeit wurden von *A. Sonntag* Untersuchungen über die Alterungskinetik von an NaCl absorbiertem NH_3 durchgeführt. In analoger Weise wie in Abb. 2 die Alterung von MgO ist in Abb. 3 der zeitliche Verlauf der Verfestigung einer adsorptiven Bindung dargestellt.

Untersuchungen über den Verlauf der Alterung nach der *Otto Hahn*schen Emaniermethode wurden von *Schröder*[33] ausgeführt. Der bei hohen Temperaturen einsetzende Sintervorgang wurde von *Letort* und *Hahn*[34] und elektronenmikroskopisch von *Kahler*[35] untersucht.

[33] *W. Schröder*, Z. Elektrochem. **52**, 166 (1948).
[34] *J. Letort* und *L. Hahn*, Chim. et ind. **58**, 537 (1947).
[35] *F. v. Kahler*, Radex-Rundschau **1947**, 50.

V. Kinetik der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes.

1. Allgemeine Richtlinien.

Das vorige Kapitel war der Kinetik der Alterungsvorgänge gewidmet. Von dem Druck in der Gasphase interessierten dort nur jene Werte, welche als Gleichgewichtswerte dem jeweils vorliegenden Zustande des festen Bodenkörpers entsprachen. Wenn man vielleicht auch vielfach annehmen kann, daß die Alterungsvorgänge meist größenordnungsmäßig langsamer verlaufen als die Einstellung des Druckes auf den jeweiligen Alterungszustand, so daß man also (abgesehen von den allerersten Zeiten) in den manometrisch beobachteten Druckveränderungen auch eine Beschreibung des Alterungsverlaufes besitzt, so werden doch die Gesetze, nach denen sich der Druck auf ein bestimmtes Gleichgewicht einstellt, der eigentliche Inhalt der Kinetik des uns hier interessierenden Reaktionstypus bleiben. Hierzu ist zweierlei zu beachten: Erstens, daß so gut wie immer die Zustände und deren räumliche Anordnung (und damit auch die Reaktionswahrscheinlichkeit) sehr verschieden sein werden, je nachdem man einen Abbau („Einstellung von unten") oder einen Aufbau („Einstellung von oben") betrachtet, so daß die Kinetik dieser Vorgänge heute noch zweckmäßigerweise im wesentlichen getrennt besprochen wird. Und zweitens, daß man, angesichts der Vielheit und zeitlichen Wandelbarkeit der möglicherweise im Verlaufe der Reaktion auftretenden Bodenkörperzustände und der dadurch bedingten Variabilität in dem Reaktionsziel des sich einstellenden Druckes, nur dann mit einigermaßen durchsichtigen kinetischen Gesetzen rechnen kann, wenn man als Beobachtungsgrundlage möglichst komplikationsfreie Sachlagen wählt. Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn das betrachtete System einem klassischen Verhalten (wie es in Kap. I behandelt wurde) möglichst nahekommt und die äußeren Umstände (Druck und Temperatur) so eingehalten werden, daß das Reaktionsziel die vollständige Umwandlung in einer Richtung ist.

2. Die Kinetik des thermischen Zerfalles.

Wird der Stoff AB unter konstanten Bedingungen gehalten, die schließlich zu einem vollständigen Zerfall führen müssen (entsprechend hohe Temperatur, Vakuum), so ist die durch $-dn/d\tau$ definierte Geschwindigkeit eine Funktion von n bzw. von τ. Die Geschwindigkeit des Zerfalles ist das Resultat einer Reihe von aufeinanderfolgenden Einzelvorgängen: a) Die Wärmeleitung von außen zu dem Ort der Reaktion, b) der eigentliche chemische, unter Wärmeverbrauch stattfindende Zerfallsvorgang, c) die Diffusion des abgespaltenen Gases zur Oberfläche des Kriställchens und weiter zur geometrischen Begrenzungsfläche des Reaktionsgutes und d) der Abtransport des Gases von dieser

Oberfläche weg. Die Geschwindigkeit des langsamsten dieser Teilvorgänge bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes. Von prinzipiell chemischem Interesse ist wohl nur der Vorgang b. Es ist aber keineswegs leicht, eine Anordnung zu treffen, bei welcher dieser Teilvorgang auch der langsamste ist, bei welcher also der ausschließlich beobachtbare Gesamtverlauf das Abbild dieses Teilvorganges darstellt. Bei größeren Bodenkörpermengen, vor allem bei einem schlecht leitenden, von außen mit einer geringen Ofenkapazität geheizten, nichtmetallischen Bodenkörpers ist die Gefahr vorhanden, daß die Wärmeleitung der langsamste Teilvorgang ist und daß die in der Zeiteinheit zersetzte Menge symbat ist der zu dem Reaktionsort in der gleichen Zeit zugeflossenen Wärmemenge. Hier ergeben sich experimentelle Schwierigkeiten, von denen noch keineswegs gesagt werden kann, daß sie überwunden sind. Aber auch die Diffusion (Teilvorgang c) kann unter Umständen der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß sein.

In unkomplizierten Fällen war es meist möglich, die isothermen kinetischen Beobachtungen durch eine Formel

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n^a$$

wiederzugeben. Hier ist a eine Konstante, welche, wenigstens formal betrachtet, in Analogie zu der Kinetik der Gasreaktionen als die Reaktionsordnung angesprochen werden kann. Während aber bei diesen die bei verschiedenen (auch auf die unkomplizierten, „braven" Fälle beschränkten) Reaktionen festgestellten Werte betragen $a = 1$ oder $= 2$ oder $= 3$, kennen die Literaturangaben für den vorliegenden Reaktionstypus nur die Werte $a = 0$ oder $= {}^1/_3$ oder $= {}^2/_3$ oder $= 1$.

Der Wert $a = 0$ bedeutet eine Reaktion nullter Ordnung, also eine solche, bei welcher sich in gleichen Zeiten gleiche Mengen umsetzen. Das Schulbeispiel hierfür ist die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit, welche sich in einem Gefäß von stets gleichbleibendem Querschnitt befindet. Wenn beispielsweise beobachtet wird[36], daß die Entwässerung eines nach *Kohlschütter* topochemisch hergestellten Aluminiumoxydhydrats von der Zusammensetzung des Ausgangspräparats $Al_2O_3 \cdot 34\,H_2O$ bis zu der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ wenigstens näherungsweise nach einer nullten Ordnung vor sich geht, so scheint hier ein dem Verdampfen kinetisch ähnlicher Eintrocknungsvorgang, allenfalls etwas überlagert durch Diffusionsphänomene vorzuliegen. Eine nullte Ordnung kann auch beobachtet werden, wenn der Stoff AB in einer ganz dünnen Schicht vorliegt, was sich angesichts der Bevorzugung der Oberfläche als Reaktionsort und als Stelle der Wärmezuführung

[36] *G. F. Hüttig, O. Steffel* und *O. Hnevkovsky*, Kolloid-Z. 68, 178 (1934).

verstehen läßt. Etwas anderes ist es, wenn *Hüttig* und *Heinz*[37] bei dem Zerfall eines aus Kalziumkarbonat bestehenden, in einem Drehrohrofen erhitzten Pulvers im wesentlichen die nullte Ordnung finden. Aus den dortigen Versuchsreihen geht wohl eindeutig hervor, daß die Wärmezufuhr der in der Hauptsache geschwindigkeitsbestimmende Vorgang war, daß der Ofen in gleichen Zeiten dem Präparat gleich viel Wärme vermittelt hat und daß die proportionalen Mengen $CaCO_3$ zersetzt wurden.

Der Wert $a = {}^1/_3$ ist wohl für den Fall diskutiert worden, daß der Vorgang c (Diffusion) der geschwindigkeitsbestimmende ist, ohne daß uns aber diesbezüglich eingehende Beobachtungen bekannt wären.

Wenn der Wert $a = {}^2/_3$ beobachtet wird, so kann das ein Kriterium dafür sein, daß wirklich der uns interessierende chemische Vorgang (Teilvorgang b) geschwindigkeitsbestimmend war. Die Zersetzung des Stoffes AB beginnt an der Oberfläche und pflanzt sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche in das Innere fort. Der Ort der jeweiligen Reaktion ist die Phasengrenzfläche zwischen AB (im Inneren) und A (in den äußeren, die Phase AB umhüllenden Schichten) und die Zerfallsgeschwindigkeit muß nun proportional der jeweiligen Größe dieser Phasengrenzfläche sein. Zu Beginn des Zerfalles, wenn noch kein A vorliegt, ist diese Größe gleich Null und ebenso nach Beendigung des Zerfalles, wenn kein AB mehr vorhanden ist. Kurz nach Beginn des Zerfallsvorganges wird das Maximum erreicht, das dann gegeben ist, wenn sich die gesamte Oberfläche von AB mit einer sehr dünnen Schicht von A überzogen hat. Die Zeit, welche bis zur Erreichung dieses Maximums verstreicht, wird als die Inkubationsfrist bezeichnet. Von da ab wird bei den hier betrachteten Fällen die Größe der Phasengrenzfläche und damit auch diejenige der Zerfallsgeschwindigkeit nach einer ${}^2/_3$-Ordnung abklingen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Form des der Reaktion zugeführten AB-Körpers der eines regelmäßigen geometrischen Körpers (Kugel, Würfel usw.) genügend nahekommt, denn nur dann besteht die Relation, daß die Oberfläche der Phasengrenzfläche proportional der ${}^2/_3$-Potenz des Volumens bzw. des n-Wertes ist. Im übrigen kann man durch entsprechende Formgebungen auch andere Reaktionsordnungen realisieren. Hierbei soll die Frage offen bleiben, ob unter der hier maßgeblichen Gestalt des Körpers AB diejenige eines Pulverkörperchens oder die geometrische Begrenzungsfläche des gesamten Pulverkörpers zu verstehen ist. Recht aufschlußreiche Angaben bringen in dieser Beziehung die Schichtenanalysen von *Kappel*[38]. — Ein Verhalten nach der ${}^2/_3$-Potenz wurde erstmalig von *Roginsky* und *Schulz*[39]

[37] *G. F. Hüttig* und *H. Heinz*, Z. anorg. Chem. **255**, 223 (1948).

[38] *G. F. Hüttig* und *H. Kappel*, Kolloid-Z. **91**, 117 (1940); Angew. Chem. **53**, 57 (1940).

[39] *S. Roginsky* und *E. Schulz*, Z. physik. Chem., Abt. A **138**, 21 (1928).

und unabhängig hiervon von *Hüttig, Meller* und *Lehmann*[40] und später auch von anderen Autoren beobachtet und die vorhin gegebene Deutung wurde durch Ergänzungsversuche gestützt.

Der Wert $a = 1$ bedeutet einen Zerfall nach der 1. Ordnung, er ist bei grundlegenden Naturvorgängen, wie beispielsweise dem radioaktiven Zerfall, realisiert. Bei dem vorliegenden Reaktionstyp kann er schon

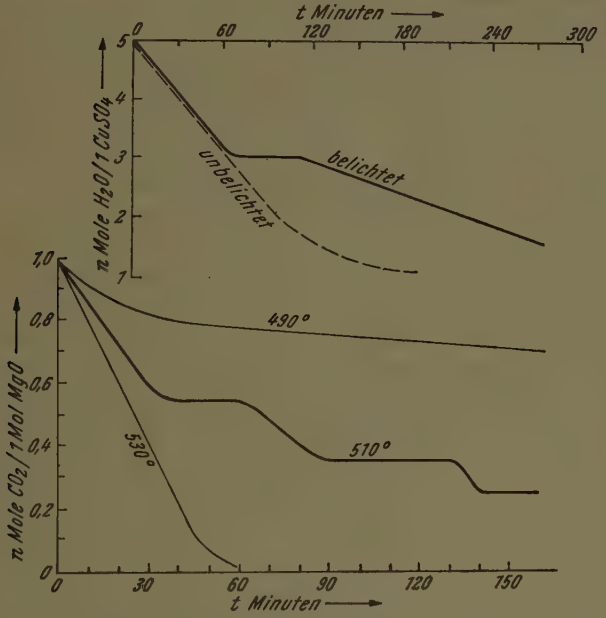


Abb. 4. Der isotherme Verlauf der Zersetzung von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (oben) und $MgCO_3$ (unten).

a priori nur unter besonderen Umständen erwartet werden, da er für alle Moleküle die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit voraussetzt, diese aber bei den Oberflächenmolekülen viel größer als bei den Innenmolekülen ist. Immerhin glaubt *M. Centnerszwer* und Mitarbeiter, an einer großen Anzahl von Systemen diesen Ordnungsgrad beobachtet zu haben. *Hüttig, Steffel* und *Hnevkovsky*[41] haben bei einem topochemisch nach *Kohlschütter* hergestellten Aluminiumoxydhydrat, das bis zu einer Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ vorentwässert war, bei der weiteren Entwässerung diese Reaktionsordnung beobachtet. Möglicherweise ist bei solchen topochemisch entstandenen Gebilden die molekulare Lagerung so locker

[40] *G. F. Hüttig, A. Meller* und *E. Lehmann*, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 1, 420 (1932); **21**, 382 (1933). Diese Arbeit behandelt die thermische Zersetzung von $ZnCO_3$.

[41] *G. F. Hüttig, O. Steffel* und *O. Hnevkovsky*, Kolloid-Z. **68**, 178 (1934).

und physikalisch so einheitlich, daß Unterschiede zwischen Oberflächen- und Innenmolekülen nicht mehr in Betracht kommen und alle Moleküle die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit haben.

Vielfach wird die Zerfallskinetik von der intermediären Bildung von spezifisch gearteten Zwischenzuständen beeinflußt. Am durchsichtigsten liegen die Verhältnisse dann, wenn dieser Zwischenzustand einer echten stöchiometrisch-chemischen Verbindung entspricht. Diesbezüglich gibt die Abb. 4 zwei Beispiele. Der obere Teil der Abbildung bezieht sich auf den isothermen Verlauf der Zersetzung von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$[42] und der untere Teil auf die Zersetzung von $MgCO_3$[43]. In beiden Fällen ist als Abszisse die Zeit τ (Min.) und als Ordinate der Wert n aufgetragen. Obgleich die Entwässerung des $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ unter Bedingungen stattfand, bei denen $CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$ das Endziel dieser Reaktion sein muß, entwässert sich das $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ zuerst zu dem (auch als stabile Verbindung bekannten) $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$, *dieses bleibt eine Zeitlang unverändert bestehen* und erst dann setzt die weitere Entwässerung wieder ein. Voraussetzung für diese Art des Verlaufes ist es, daß das Präparat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ vorher belichtet war. Ein vorher unbelichtetes $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ baut sich sofort zu dem $CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$ ab, so wie es die gestrichelte Kurve zeigt. — Die Zersetzung des Magnesits erfolgte im Vak., und zwar wurden Versuchsreihen bei 490°, 510° und 530° ausgeführt. Bei der bei 510° ausgeführten Versuchsreihe geht der Zerfall zunächst nur bis zu der Zusammensetzung des Bodenkörpers $MgO \cdot 0{,}56\,CO_2$ (entsprechend $3\,MgO \cdot 4\,MgCO_3$) vor sich, dieser Zustand bleibt eine Zeitlang unverändert bestehen; hierauf schreitet der Zerfall bis zu einer Zusammensetzung $MgO \cdot 0{,}35\,CO_2$ (näherungsweise $2\,MgO \cdot 1\,MgCO_3$) fort, und nachdem sich diese Verbindung wieder unverändert eine Zeitlang gehalten hat, erfolgt der weitere Zerfall bis zu der Zusammensetzung $MgO \cdot 0{,}25\,CO_2$ (entsprechend $3\,MgO \cdot 1\,MgCO_3$). In den Röntgenbildern war auch noch bei der letztgenannten Zusammensetzung kein MgO nachweisbar, hingegen war noch das Gitter des $MgCO_3$ auch bei diesem weitgehend abgebauten Produkt vorhanden. Voraussetzung ist, daß die Substanz als möglichst dünner gleichmäßiger Belag von großer Oberfläche an der Innenwandung des Wägegläschens anhaftet.

In den letzten Jahren wurde von *Cremer* und Mitarbeitern[44] der isotherme Abbau des Magnesits ausführlich untersucht. Der Umstand, daß alle Autoren zwar untereinander sehr verschiedene, aber im wesent-

[42] *S. Skramovský, R. Forster* und *G. F. Hüttig*, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 1 (1934).

[43] *G. F. Hüttig, W. Nestler* und *O. Hnevkovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1378 (1934).

[44] *E. Cremer*, Z. anorg. Chem. **258**, 123 (1949). — *E. Cremer* und *F. Gatt*, Radex-Rundschau **1949**, 144, 257. — *E. Cremer* und *K. Allgeuer*, ibid. **1953**, 54. — Eine weitere Veröffentlichung ist im Druck.

lichen geringere Gleichgewichtsdrucke beobachten als der aus den an stabilen Zuständen gemessenen thermochemischen und thermischen Daten errechnete endgültige thermodynamische Gleichgewichtsdruck beträgt, führten zu Beobachtungsreihen mit den Ergebnissen, daß der Teilvorgang c (also die Diffusion, vgl. oben) der langsamste und damit der die Gesamtgeschwindigkeit bestimmende Vorgang ist. Er verläuft so langsam, daß ohne besondere Maßnahmen das wirkliche Gleichgewicht praktisch niemals erreicht werden kann. Auf dieser Grundlage läßt sich eine plausible Erklärung für die Beobachtungen geben, denen zufolge der Enddruck um so tiefer beobachtet wird, je größer der Gasraum ist und daß es durch möglichst weitgehende Verkleinerung des Gasraumes und allenfalls durch ein Vorlegen eines CO_2-Druckes gelungen ist, die thermodynamisch errechneten Werte erstmalig zu realisieren. Dem gegenüber bedarf die Feststellung, derzufolge bei Verwendung verschiedener Korngrößen des $MgCO_3$ nur eine geringfügige Verschiedenheit in der Abbaugeschwindigkeit beobachtet wurde, obgleich die Oberfläche fast um zwei Größenordnungen variiert wurde, einer zusätzlichen Hypothese, nämlich, daß sich der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in Primärteilchen abspielt, deren Längsausdehnung etwa zu 10^{-5} cm angenommen werden muß, auf welchen Vorgang eine Variation der Korndurchmesser etwa in den Grenzen 10^{-3} bis 10^{-1} cm (wie dies bei den Versuchsreihen geschehen ist) praktisch ohne Einfluß bleiben muß.

Wir haben im Kap. IV, Abschn. 1, gefunden, daß die Aktivierung des im Abbau entstandenen MgO zur Erklärung der zu niedrig beobachteten Drucke ausreichen würden und im Abschn. 5, daß diese Aktivität auch sehr langlebig ist. Diese Erscheinung tritt generell dort auf, wo im Abbau langlebige aktive Zustände beobachtet werden, so also bei dem Zerfall der Hydrate oder etwas weniger ausgeprägt mancher Karbonate. Man wird vielleicht a priori nicht ganz gerne einsehen, warum gerade diese infolge des H_2O- bzw. CO_2-Entzuges sehr löcherigen Gebilde (vgl. 1. Mitt.[1], Abb. 2) von langer Lebensdauer der Diffusion einen besonders hohen Widerstand entgegensetzen sollten, während dies beispielsweise für die weitaus gesünderen Abbauprodukte der Salzammoniakate nicht zutrifft[45].

Auch bieten sich für die Erklärung der Abhängigkeit der beobachteten Enddrucke von dem Volumen der Gasphase folgende Möglichkeiten an: a) Bei dem $CaCO_3$ wurde beobachtet[46], daß der Zerfall noch unangegriffener (das heißt noch nicht in Verzahnung mit CaO befindlicher) Partikelchen

[45] *W. R. Eubank*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 225 (1951): Bei niedrigeren Brenntemperaturen des $MgCO_3$ bleibt nach der Gasabgabe eine sehr poröse Struktur mit großer innerer Oberfläche und hohem Reaktionsvermögen zurück.

[46] *G. F. Hüttig* und *M. Lewinter*, Angew. Chem. **41**, 1034 (1928).

praktisch nicht mehr stattfindet, wenn der CO_2-Druck in der Gasphase über einen bestimmten Schwellenwert gestiegen ist, der noch weit unterhalb des zur Beobachtung gelangenden Endwertes liegt. Damit also ein Zerfall an der Phasengrenze $MeCO_3/CO_2$ praktisch beginnt, muß der CO_2-Druck weit unterhalb des Gleichgewichtsdruckes liegen, wie umgekehrt der merkliche Beginn einer Bildung von $MeCO_3$ an der Phasengrenzfläche MeO/CO_2 einen CO_2-Druck erfordert, der weit oberhalb des Gleichgewichtsdruckes liegt (vgl. Kap. IV, Abschn. 1). — b) Die für die Pseudogleichgewichtsvorstellung maßgebliche Aktivität der Phasen wird wohl auch von der Oberflächenkonzentration der adsorbierten Gaskomponente abhängen.

In diesen Abschnitt gehören auch die Untersuchungen über das Trocknen und Entgasen fester Stoffe. Wir heben hervor die Thermodynamik der Trocknung fester Körper von *Krischer*[47] und die technologischen Untersuchungen von *Waddams*[48]. Mit der Untersuchung des Zustandes der in den Metallen enthaltenen Gase und der Kinetik der Entgasung befassen sich Untersuchungen von *Portevin*, *Chaudron* und *Moreau*[49], *Guillet*[50], *Laurent*[51] und *Hüttig* und Mitarbeiter[52]. — Schließlich sei noch eine neuere kinetische Untersuchung des Ag_2O-Zerfalles genannt[53] und die allgemeinen Untersuchungen von *Auwärter*[54] über die Stabilität *anorganischer* Verbindungen im Hochvakuum. Die neueste Zeit bringt Untersuchungen von *Garner* und *Haycock*[55] über die thermische Zersetzung von $LiAlH_4$ und von *Glasner*, *Weidenfeld* und *Simchen*[56] über die Zersetzung von $KClO_3$ und $KClO_4$.

3. Die Kinetik des Aufbaues.

Wird der Stoff A unter konstanten Bedingungen gehalten, die schließlich zu einem vollständigen Aufbau zu AB führen müssen (niedrige

[47] *O. Krischer*, Chem. Techn. **16**, 117, 129 (1943).

[48] *A. L. Waddams*, Intern. Chem. Eng. Process. Ind. **31**, 452 (1950).

[49] *A. Portevin*, *G. Chaudron* und *L. Moreau*, Mét. Corrosion-Usure **17**, 175 (1942). — *G. Chaudron*, Usine **52**, Nr. 21, 8 (1943).

[50] *L. Guillet*, Génie civil **119** (62), 134 (1942).

[51] *A. Laurent*, Mét. Corrosion-Usure **17** (18), 113 (1942).

[52] *G. F. Hüttig* und *H. H. Bludau*, Z. anorg. Chem. **250**, 36 (1942). — *G. F. Hüttig*, *H. Theimer* und *W. Breuer*, ibid. **249**, 134 (1942).

[53] *M. M. Pawljutschenko* und *E. Gurewitsch*, J. allg. Chem. **21** (83), 467 (1951) (russ.).

[54] *M. Auwärter*, 1. Plansee-Seminar „De Re Metallica", S. 1. Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol. 1953.

[55] *W. E. Garner* und *E. W. Haycock*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **211**, 335 (1952).

[56] *A. Glasner* und *L. Weidenfeld*, Nature **106**, 109 (1950); J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2464, 2467 (1952). — *A. Glasner* und *A. E. Simchen*, Mém. soc. chim. **1951**, 233; **1952**, Nr. 194; **1953**, 127.

Temperatur, hoher B-Druck), so wird sich hier der Gesamtverlauf aus den folgenden, zeitlich aneinander schließenden Teilvorgängen zusammensetzen: a') Transport des Gases zu der Oberfläche des Bodenkörpers, b') Diffusion des Gases zum Reaktionsort, c') der eigentliche chemische Additionsvorgang $A + B \rightarrow AB$, d') Abtransport der hierbei entstandenen Wärme nach außen. — Da sich hier die Oberfläche des Stoffes A sehr bald mit der dichteren Schicht des Stoffes AB umkrustet hat, so kann man damit rechnen, daß der Vorgang b', also die Diffusion des Gases B durch die Umkrustung im allgemeinen der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. In der Tat waren die auf diesem Gebiete angestellten Versuche fast ausschließlich Untersuchungen über den Diffusionsvorgang. Dies fällt aber aus dem Rahmen unserer Darstellung heraus. Wir verweisen auf das Werk von *Jost*[57] und dasjenige von *C. Wagner*[58], wo insbesondere die Kapitel über die Oxydation der Metalle, wie der allgemeine Reaktionsverlauf, die Untersuchungen über die Struktur der Oxydschichten, die Diffusion in Oxydphasen, das Zusammenwirken von Diffusionsvorgängen und Phasengrenzreaktionen usw. hier interessieren.

Von neueren Arbeiten seien angeführt die Untersuchungen von *Poganski*[59] über Anlaufvorgänge, ferner die Untersuchungen über die Kinetik der Oxydation von Zink[60], von metallischem Arsen[61], von Germanium[62], von Silber[63] und die allgemeinen Untersuchungen von *Mott*[64] über das Anwachsen des Oxydfilmes, ferner die Reaktionskinetik zwischen Kalzium[65] bzw. Magnesium[66] und Wasserstoff. Ferner liegen Arbeiten vor, die mit Hilfe des Elektronenmikroskops[67] bzw. des Isotopenaustausches[68] durchgeführt wurden und solche mit mehr technischen Gesichtspunkten[69].

---

[57] *W. Jost*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York: Academic Press. 1952.

[58] *C. Wagner*, Chemische Reaktionen der Metalle. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1940.

[59] *S. Poganski*, Z. Elektrochem. **56**, 193 (1952).

[60] *W. J. Moore* und *J. K. Lee*, Trans. Faraday Soc. **47**, 501 (1951).

[61] *L. Kálmán*, Ung. Z. Chem. **57**, 65 (1951).

[62] *R. B. Bernstein* und *D. Cubicciotti*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4112 (1951).

[63] *W. W. Tjapkina* und *P. D. Dankow*, Ber. Akad. Wiss. USSR (N. S.) **59**, 1313 (1948).

[64] *N. F. Mott*, J. chim. phys. **44**, 172 (1947).

[65] *W. A. Schuschunow* und *A. J. Schafijew*, Ber. Akad. Wiss. USSR (N. S.) **78**, 1181 (1951).

[66] *F. Sauerwald*, Z. anorg. Chem. **258**, 27 (1949).

[67] *W. Schmidt*, Kolloid-Z. **102**, 15 (1943).

[68] *E. R. S. Winter*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1170. — *H. Schreiner*, Radex-Runschau **1952**, 255.

[69] *E. R. Gilliland*, Canad. Chem. Process. Ind. **34**, 632 (1950).

Über die Oxydationsvorgänge an Metallen berichten auf unserer Tagung die Herren *J. Bardolle* und *J. Benard*, ferner *K. Hauffe* und *H. Pfeiffer*.

4. Die Verknüpfung der Kinetik mit der Thermodynamik.

Bekanntlich läßt sich bei den „braven" Gasreaktionen die dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Reaktionskonstante K darstellen als ein Quotient $K = k_1/k_2$, wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten für den isothermen Reaktionsverlauf in der einen bzw. in der hierzu entgegengesetzten Richtung darstellen. Die Abhängigkeit der Konstanten K von der Temperatur ergibt sich gemäß der Beziehung $d\ln K/dT = Q/RT^2$, wobei Q die Reaktionswärme bedeutet. Eine ganz analoge Temperaturabhängigkeit ergibt sich für die Konstanten k_1 bzw. k_2, wobei statt Q die Größen q_1 bzw. q_2 einzusetzen sind und als „Aktivierungswärmen" gedeutet werden; zwangsläufig folgt $Q = q_1 - q_2$.

Slonim[70] hat für den Fall, daß bei den uns hier interessierenden Systemen ein Verhalten vorliegt, das dem hier in Kap. I behandelten idealen Grenzfall genügend nahe kommt, und daß die Geschwindigkeit des eigentlichen chemischen Vorganges zur Messung kommt (vgl. die vorangehenden Abschn. 2 und 3), die *Gültigkeit der analogen Relationen* bewiesen. Zur Untersuchung gelangte der Vorgang $CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3$. Die für den Gleichgewichtszustand erforderlichen Daten liefern die Beobachtungen des Gleichgewichtsdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur; die Geschwindigkeitskonstanten für den reinen Zerfallsvorgang werden aus Beobachtungen über die Zerfallsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum erhalten; auch die Geschwindigkeitskonstanten für den reinen Aufbauvorgang können bestimmt werden, wenn man die bei einem bestimmten Druck p beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit vergleicht mit derjenigen, welche derselbe Bodenkörper im Vakuum hätte. Von besonderem Interesse ist es, daß das Temperaturinkrement (= Aktivierungswärme) für den Zerfallsvorgang $= q_2$ zwischen 43680 und 40780 cal liegend, erhalten wurde und daß *Langmuir*[71] kalorimetrisch für die Reaktionswärme $= Q$ praktisch den gleichen Wert, nämlich 40000 cal, erhalten hat. Die Bedingungen, unter welchen eine solche Gleichheit der kinetischen und statischen Energiegrößen zutreffen müssen, waren Gegenstand eingehender Untersuchungen von *K. Fischbeck*.

VI. Verwandte Reaktionstypen.

Im vorangehenden wurde ausschließlich der Reaktionstypus A starr $+ B$ gasförmig $\rightleftarrows AB$ starr behandelt. Es gibt aber andere

[70] *Ch. Slonim*, Z. Elektrochem. **36**, 439 (1930).
[71] *I. Langmuir*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2263 (1916).

Reaktionstypen, auf welche sich manche der hier gewonnenen Erkenntnisse verallgemeinern lassen, bzw. deren Verhalten auch Licht auf den uns hier interessierenden Vorgang wirft. Dies ist vor allem der Reaktionstypus, der dem obigen gleich ist, nur daß sich in dem System noch ein Gas C befindet[72]. Hier werden wir zwei Grenzfälle unterscheiden können.

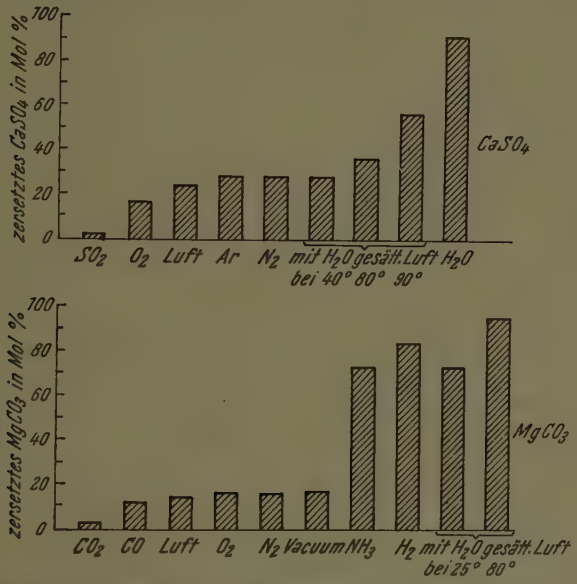


Abb. 5. Zersetzungsgrad in verschiedenen Fremdgasströmen von $CaSO_4$ (oben) und $MgCO_3$ (unten).

1. Das Gas C nimmt an der Reaktion nicht teil.

Die von uns bisher behandelten Vorgänge verlaufen innerhalb einer inerten Gasatmosphäre C, deren Anwesenheit allerdings auf die Kinetik der Bodenkörperalterung und die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes entscheidenden Einfluß haben kann. Definitionsgemäß müssen wir C als Katalysator ansprechen. Die hier vor allem auch in technischer Beziehung interessierenden Effekte sind als das „Prinzip von der Beeinflussung des thermischen Zerfalles infolge Saugwirkung durch chemische Affinität", ferner als „Prinzip der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen bei der Adsorption" und schließlich als das „Prinzip des Weichenstellereffektes" in die Literatur eingegangen. Neuere Arbeiten, welche sich mit diesen Vorgängen beschäftigen, sind vor allem diejenigen von *v. Bischoff*[73] und von *Hüttig* und Mit-

[72] Die diesbezügliche Literatur ist bis etwa zum Jahre 1943 geordnet und referiert in dem Handbuch der Katalyse, Bd. VI, loc. cit. S. 558—564.

[73] *F. v. Bischoff*, Z. anorg. Chem. **250**, 10 (1942); **262**, 288 (1950); Angew. Chem. **61**, 449 (1949); Radex-Rundschau **1949**, 8; **1950**, 141.

arbeitern[74], und insbesondere sei auf den zusammenfassenden Bericht von *Hüttig* und *Grubitsch*[75] über den Einfluß der Gasatmosphäre auf den Verlauf chemischer Reaktionen hingewiesen.

In der Abb. 5 sind die Ergebnisse von *v. Bischoff* (Radex-Rundschau 1949, 8) in bezug auf die Zersetzung von $CaSO_4$ (Abspaltung von SO_3) und im unteren Teil in bezug auf die Zersetzung von $MgCO_3$ (Magnesit, Abspaltung von CO_2) eingezeichnet. Jeder dieser beiden Stoffe wurde unter streng vergleichbaren Verhältnissen in verschiedenen Fremdgasströmen bei gleichen Temperaturen und während gleichen Zeiten ($CaSO_4$ bei 1100° während 2 Stdn., $MgCO_3$ bei 500° während 1 Std.) erhitzt. In der Abb. 5 sind jedesmal die Mol% des nach dieser Behandlung zersetzten Stoffes auf der Ordinate aufgetragen. — Bei den mit Argon und mit den gleichen Ergebnissen mit Stickstoff durchgeführten $CaSO_4$-Versuchen wird man annehmen können, daß eine eigentliche chemische Einwirkung nicht vorliegt. Die Anwesenheit von Luft und noch mehr von reinem Sauerstoff und am meisten von SO_2 setzt die Ausbeute wesentlich herab wohl deshalb, weil entsprechend dem Gleichgewicht $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ der Partialdruck des SO_3 erhöht wird, wohingegen er mit Wasserdampf infolge der Bildung von H_2SO_4 erniedrigt wird.

2. Das Gas C nimmt an der Reaktion teil.

Bei einem solchen Verhalten ist der andere, dem vorangehenden entgegengesetzte Grenzfall, wie wir ihn etwa als Reduktion eines Oxydes mit Wasserstoff kennen, realisiert. Hier erreicht die „Saugwirkung infolge von Affinität" extrem hohe Werte. Dieser Reaktionstypus wurde bei der Tagung von *K. Hauffe* und *A. Rahmel* und ein verwandter Typus von *G.-M. Schwab* behandelt.

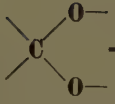
Mit Untersuchungen über die Austauschreaktionen fester Oxyde befaßt sich eine Mitteilungsreihe von *Whalley* und *Winter*[76] und allgemein mit der Reaktionskinetik unter Beteiligung fester Substanzen *Jerofijew* und *Smirnowa*[77].

[74] *G. F. Hüttig* und *H. Heinz*, Z. anorg. Chem. **255**, 223 (1948). — *G. F. Hüttig* und *H. Dreithaler*, Festskrift Tillägnad, S. 285. Göteborg: J. A. Hedvall. 1948. — *G. F. Hüttig*, Berg- u. Hüttenm. Mh. (Leoben) **94**, 80 (1949).

[75] *G. F. Hüttig* und *H. Grubitsch*, Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946; Fiat Review, Anorganische Chemie, Teil VI, 118 (1949).

[76] *E. Whalley* und *E. R. S. Winter*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1175.

[77] *B. W. Jerofijew* und *J. J. Smirnowa*, Trans. Faraday Soc. **40**, 480 (1944).

Gibt es einen  -Chromophor?

Ein Beitrag zur Ultraviolettabsorption der Zellulose.

Von

W. Berndt*.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Februar 1954.)

Das mutmaßliche Absorptionsverhalten der Zellulose wird im Lichte neuerer Anschauungen diskutiert. Besonders wird die Frage weiter untersucht, ob es den von *Mohler* zur Diskussion gestellten -Chromophor gibt. Außer den bisher bekannten, jedoch vereinzelten Beobachtungen kann im vorliegenden kein weiterer sicherer Beweis für das chromophore Verhalten dieser Gruppierung beigebracht werden. Die Frage nach der UV-Absorption der reinen Zellulose sowie ihrer Ursache erscheint noch immer nicht endgültig geklärt.

Die Frage, ob der Zellulose eine Konsumptivabsorption zukommt, konnte bis heute trotz intensiver Untersuchung in den letzten Jahren nicht endgültig geklärt werden. Da bei der Zellulose die *Tyndall*-Streuung zumindest in der gleichen Größenordnung liegt wie etwaig zu erwartende Absorptionseffekte, sind wir nicht in der Lage, dieses Problem durch direkte Absorptionsmessung zu lösen. Dazu kommt noch, daß wir weder Zellulose entsprechender Reinheit noch optisch geeigneter Form zur Verfügung haben. Vielmehr muß im allgemeinen an Hand von Modellvorstellungen versucht werden, die Frage nach einer eventuellen Selektivabsorption zu klären. Die Frage selbst besitzt Interesse, wenn wir z. B.

* Derzeit in Fa. Degussa, Werk Rheinfelden (Baden).

gewisse Fälle der Lichtschädigung der Zellulose betrachten. Nach *Egerton* u. a.[1] muß zur Photolyse eine Energie von 84 bis 90 kcal/Mol zugeführt werden. Etwa die gleiche Energie wird laut *Mark*[2] und *Steurer*[3] zur Spaltung einer C—O—C-Bindung benötigt. Wenn durch energiereiche Quanten direkte Spaltungen im Zellulosemolekül auftreten (vgl. *Sippel*, *Heuser*[4]), so muß diesem Prozeß eine Absorption von Lichtenergie vorausgehen. Eine solche Absorption wird daher von vielen Autoren schon lange als existend angenommen (z. B. *Sippel*, *Heuser* u. a.) und einige Versuche vor den eingehenderen Bemühungen *Treibers* zur Klärung dieser Frage scheinen auch in diese Richtung zu weisen[3, 5]. Auch der interessante Befund von *Mason*[6] ist hier zu erwähnen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun an Hand von weiteren Modellen untersucht werden, wie weit wir auf Grund des bekannten chemischen Aufbaues von Zellulosemolekülen eine Eigenabsorption erwarten können.

Neben der Absorption der Einzelbausteine kann auch die Art ihrer Verknüpfung zur Absorption makromolekularer Stoffe beitragen. So konnte *Schauenstein*[7] an Eiweißstoffen zeigen, daß die Peptidbindung — speziell durch Ausbildung mesomerer Zustände — zu beträchtlichen Absorptionseffekten führen kann. Es können aber auch Koppelungseffekte der Einzelchromophore auftreten, die auch bei nicht konjugiertem Einbau der Chromophore noch schwach erkennbar sind. Beweise dafür liefern z. B. kürzliche Untersuchungen von *Toplak* und *Treiber* an verschiedenen (symmetrischen) 1,3-Propanderivaten (vgl. auch *Pestemer*[8]).

Bei der Zellulose haben wir als Grundbaustein den *Glukoserest*. Dem Glukosemolekül kommt nach *Henry* und *Schou*[9] praktisch erst über 4500 mm^{-1} eine unspezifische Eigenabsorption zu (Abb. 1). Durch vergleichende Betrachtungen mit mehrwertigen Alkoholen — über die *Treiber*[10] und *Schauenstein*[7] kritisch referiert haben — ist man geneigt,

---

[1] *G. S. Egerton*, De Tex **10**, 1219 (1951); **11**, 1 (1952); Symposium on Photochemistry, J. Soc. Dyers Colourists, Sept. 1949.

[2] *H. Mark*, in *E. Ott*, Cellulose and Cellulose Derivatives, 2. Aufl., S. 1000. New York. 1946.

[3] *E. Steurer*, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 127 (1940).

[4] *E. Heuser*, The Chemistry of Cellulose, 3. Aufl., S. 485/86. New York. 1947.

[5] *S. Oguri*, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **37**, 201, 620 (1934); **39**, 2868 (1936). — *L. Marchlewski* und *J. Skulmovski*, Biochem. Z. **276**, 453 (1935). — *G. Champetier* und *R. Marton*, Bull. soc. chim. France (5) **10**, 102 (1943). — *C. Kuijirai*, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **23**, 35 (1950).

[6] *C. W. Mason* und *F. B. Rosevear*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2995 (1939).

[7] *E. Schauenstein*, *E. Treiber*, *W. Berndt*, *W. Felbinger* und *H. Zima*, Mh. Chem. **85**, 120 (1954).

[8] *M. Pestemer* und *H. Duftschmid*, Mh. Chem. **73**, 254 (1941).

[9] *V. Henry* und *S. A. Schou*, Z. physiol. Chem. **174**, 295 (1928).

[10] *E. Treiber*, Kolloid-Z. **130**, 39 (1953).

die Absorptionseffekte im wesentlichen den gehäuften OH-Gruppen zuzuordnen, deren gegenseitige Beeinflussung teils unter bathochromer Verschiebung zu einer Verstärkung ihres Absorptionsverhaltens (verbotene Übergänge), teils durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken u. a. zu gegenteiligen Effekten führen kann. Eine Erschwerung der Diskussion stellt vor allem die Unsicherheit in einer exakten Bestimmung dieses

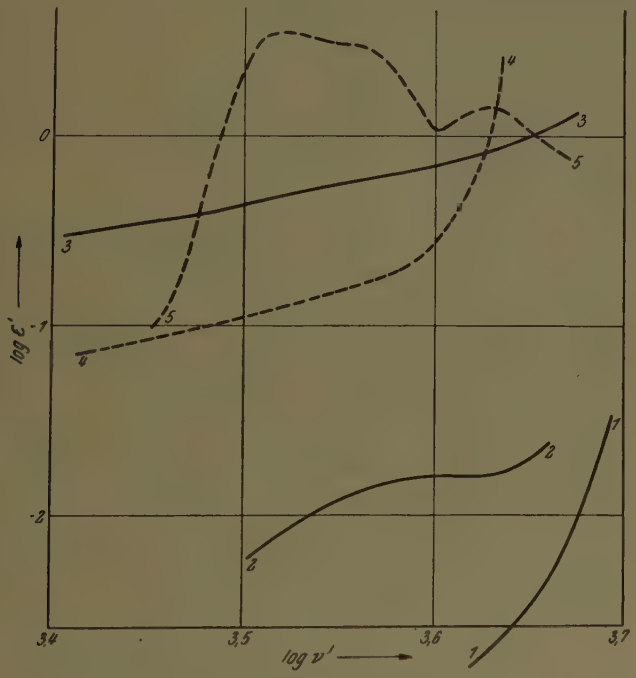


Abb. 1.
Kurve 1: Glukose nach *Henry* und *Schou*[9],
„ 2: Zellobiose nach *Treiber* und *Felbinger*[10],
„ 3: Inulin in Wasser,
„ 4: „ „ 17,5% NaOH,
„ 5: „ „ 10,5 m H_2SO_4.

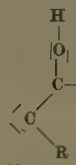
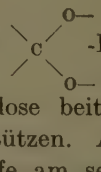
Absorptionseffektes dar (*Treiber*[10]). Immerhin scheint die Art des Absorptionseffektes darauf hinzudeuten, daß freie Aldehydgruppen nicht vorhanden sind. Von *Henry*[9], *Marchlewski* und *Fischler* (ref. bei *Bandow*[11]) wurde dies sogar als ein wichtiger Beweis der *Tollens*schen Struktur angesehen, wobei allerdings außer acht gelassen wurde, daß sowohl durch Hydratisierung und Assoziation, als auch durch benachbarte Hydroxyle starke Schwächung in der Absorption des C=O-Chromophors auftritt (*Mohler*). Diese Erscheinung läßt sich auch am

[11] *F. Bandow*, Biochem. Z. **294**, 124 (1937); vgl. auch **296**, 105 (1938).

Beispiel des hier vermessenen Glycerinaldehyds deutlich erkennen (Abb. 2a, Kurven 1 und 2).

Im Zusammenhang mit Fragen nach der Absorption von Uronsäuren, die neuerdings wieder Interesse erlangt haben *(Lange, Treiber)*, wurde Polyuronsäure (Alginsäure) und als Modell d (—)-Chinasäure vermessen. Bei letztgenannter Substanz führen offenbar die benachbarten Hydroxyle — ähnlich wie bei Weinsäure und Schleimsäure *(Toplak)* — zu einer bathochromen Verschiebung. Dies zeigt aber, daß der an und für sich sogar umstrittene schwache Absorptionseffekt einer alkoholischen OH-Gruppe (verbotener Übergang über 4300 mm^{-1}) in das Absorptionsverhalten anderer Chromophore einzugreifen vermag (Abb. 2 b, Kurven 1 bis 5). Abschließend muß vermerkt werden, daß das Maximum derartiger Säuren nur im ferneren UV erwartet werden darf. Ein Absorptionsmaximum der Glukuronsäure bei der von *Bandow*[11] angegebenen, bzw. von *Mark*[12] referierten Wellenzahl scheint recht fraglich zu sein.

Man kommt auf Grund der oben angedeuteten Überlegungen zur Auffassung, daß die Absorption der Glukose nicht zur Erklärung des bei der Zellulose vermuteten Effektes ausreicht. Wesentlich besser paßt das Absorptionsspektrum der α,β-Zellobiose in das Bild vom hypothetischen Absorptionsverhalten der Zellulose. Allerdings macht, worauf auch die Autoren (*Treiber-Felbinger*) hinweisen, die Schwierigkeit einer extremen Reinigung die Diskussion etwas problematisch. Nehmen wir die um 3750 mm^{-1} beobachtete Inflexion als reell an, so erhebt sich die Frage nach deren Ursache. Kann die β-glukosidische Bindung am Zustandekommen eines Chromophors beteiligt sein?

Mohler und *Sorge*[13] zeigten an Oxyäthern, daß die Konfiguration  schwach chromophor wirkt. Später wurde von *Treiber*[7, 10] die Vermutung ausgesprochen, daß eine analoge  -Konfiguration möglicherweise zur Lichtabsorption der Zellulose beiträgt. Mehrere Modellversuche scheinen diese Auffassung zu stützen. Auch aus der organischen Chemie weiß man, daß 2 Sauerstoffe am selben C-Atom unbeständig sind. Mit der bekannten erhöhten Reaktionsfähigkeit des am C_1-Atom der Glukose sitzenden Acetalhydroxyls ist auch eine Beeinflussung der Übergangswahrscheinlichkeit zu erwarten.

In obiger Arbeit wurde diese Frage an Hand des α-Methylglukosids

[12] *H. Mark* auf der Arbeitstagung der Zellstoffchemiker, Wien, 1953, ref. in Österr. Chem.-Ztg. **54**, 280 (1953).

[13] *H. Mohler* und *J. Sorge*, Helv. Chim. Acta **23**, 1200 (1940). — Vgl. auch *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, S. 64. Jena. 1943.

untersucht. Die Absorption der bis zur optischen Konstanz gereinigten Substanz ist erwartungsgemäß im fraglichen Gebiet sehr schwach. Auch scheint keineswegs ausgeschlossen zu sein, daß das Maximum bei

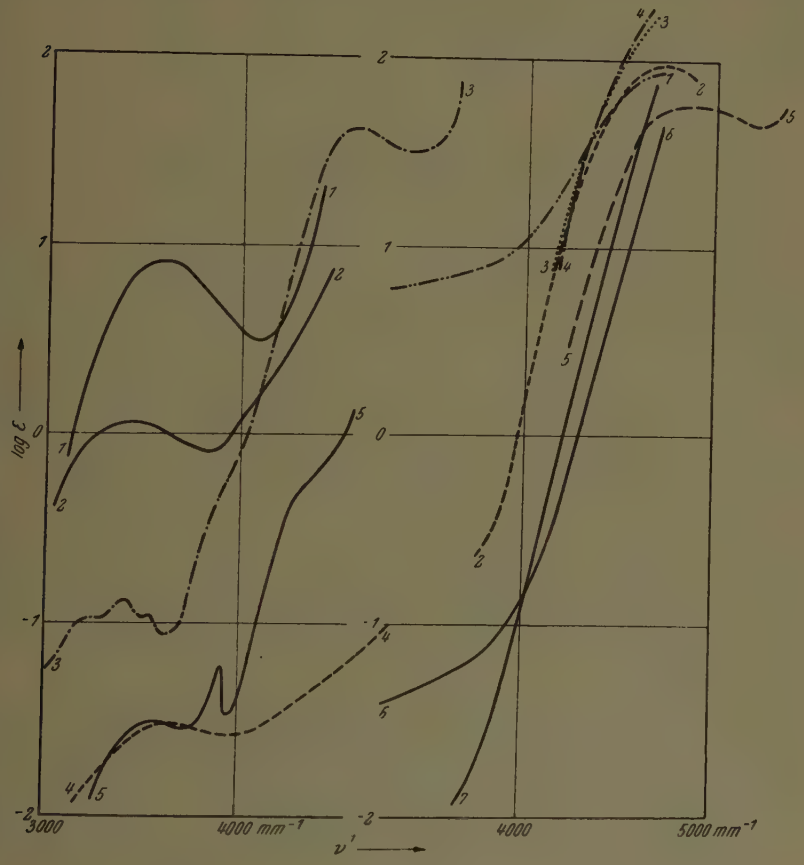


Abb. 2a.

Kurve 1: Propionaldehyd in Wasser,
„ 2: Glycerinaldehyd in Wasser,
„ 3: α-Oxyäthyläther nach *Mohler* und *Sorge*[13],
„ 4: α-Methylglukosid in Wasser,
„ 5: Glycolacetal nach *Felbinger*[15].

Abb. 2b.

Kurve 1: Alginsäure (als Film),
„ 2: Chinasäure in Wasser,
„ 3: Weinsäure } nach *Toplak* (unveröffentlicht),
„ 4: Schleimsäure }
„ 5: Buttersäure,
„ 6: Chloralhydrat in 20% Alkohol,
„ 7: Trichlorbutanol in Alkohol.

3620 mm^{-1} noch spurenweisen Verunreinigungen zugeordnet werden muß. Im ferneren UV läßt sich keine Ähnlichkeit mit bereits bekannten Modellen erkennen.

Als hochmolekulares Modell wurde reinstes Inulin (Fruktofuranose

in 1,2-glykosidischer Bindung) untersucht. Obgleich diese Substanz gegen Zellulose den Vorteil der Wasserlöslichkeit aufweist und so die Aufnahme von Lösungsspektren leicht möglich ist, macht auch hier die erhebliche *Tyndall*-Streuung bereits eine exakte Absorptionsanalyse wieder unmöglich. Markante Änderungen treten — analog dem Verhalten einfacher Zucker (*Petuely*[14]) — erst in saurem oder alkalischem Milieu auf.

Schließlich wurden noch Chloralhydrat $CCl_3-C(OH)_2-H$ und Trichlor-tert.-butylalkohol $CCl_3-C(OH)(CH_3)_2$ vermessen und einander gegenübergestellt (Abb. 2b). Durch den Einfluß der beiden Hydroxyle am selben C-Atom tritt tatsächlich eine zwar uncharakteristische, aber merkbare Absorptionserhöhung im Bereiche mittlerer Wellenzahlen auf. Da es aber noch fraglich erscheint, ob wir hier von einem eindeutigen und selbständigen Effekt der -Gruppierung sprechen dürfen, müssen wir die Messungen *Felbingers*[15] am Glycolacetal als bisher einziges Beispiel des zur Diskussion stehenden Effektes ansehen.

Eine bloße Additivität der bei kleineren Einheiten (Zellobiose usw.) und Modellsubstanzen erfaßten Absorptionen würde vermutlich schwerlich das für Zellulose erwartete Verhalten rechtfertigen. Vielleicht kommen wir dem Problem näher, wenn wir die von *Heuser*[4, 16] referierte erhöhte Empfindlichkeit glukosidischer Bindungen bei höherem Polymerisationsgrad berücksichtigen.

Alle hier vermessenen Substanzen wurden bis zur Konstanz der Absorption gereinigt. Die Herstellung des α-Methylglukosids erfolgte nach der Vorschrift von *E. Fischer*[17]. Trichlorbutanol „Merck" wurde durch mehrmalige Wasserdampfdestillation, Chloralhydrat „Mallinckrodt" durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol gereinigt. Die Reinigung der Chinasäure erfolgte durch Umkristallisation des Ca-Salzes (siehe *Clemm*[18]).

Herrn Prof. Dr. *V. Prey* (Wien) und Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* (Graz) sei für die Beistellung von Modellsubstanzen bestens gedankt.

[14] *F. Petuely* und *N. Meixner*, Chem. Ber. **86**, 1255 (1953).
[15] *W. Felbinger*, Diss. Univ. Graz (1952).
[16] Vgl. auch *K. Freudenberg* und Mitarbeiter, zitiert in *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Makromolekulare Chemie, 2. Aufl., S. 474. Leipzig. 1950.
[17] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1151 (1895).
[18] *A. Clemm*, Ann. Chem. **110**, 345 (1859).

Das Solvosystem Sulphurylchlorid. I.

Elektrolytlösungen.

Von

V. Gutmann.

Mit 4 Abbildungen.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 18. Dezember 1953.)

Die Eigenleitfähigkeit von wasserfreiem Sulphurylchlorid beträgt $2 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} cm^{-1} und wird auf Eigendissoziation zurückgeführt:

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl^+ + Cl^-.$$

Sulphurylchlorid wird demnach als *chloridotropes Solvosystem* bezeichnet. Wasserfreies Sulphurylchlorid ist zwar ein schlechtes Solvens für typisch heteropolare Stoffe, löst aber zahlreiche vorwiegend kovalente Stoffe unter deutlicher elektrolytischer Dissoziation. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen sind in Konzentrationsbereichen größer als 10^{-4} Mol/l nur sehr gering. Entsprechend ihrer elektrolytischen Dissoziation wird bei den gelösten Chloriden zwischen Solvosäuren (Chloridionenakzeptoren) und Solvobasen (Chloridionendonoren) unterschieden. Die stärkste aufgefundene Solvosäure ist das $SbCl_5$, ihr folgt das $SbCl_3$ sowie die schwachen Solvosäuren $AsCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4, und $SnCl_4$. Neben diesen Neutralsäuren existieren auch Anionensäuren, wie z. B. VCl_6^{--}, $TiCl_6^{--}$, $SnCl_6^{--}$, $SbCl_6^-$ oder $AsCl_4^-$, da sie Chloridionen akzeptieren können. Die KZ. des Vanadins, Titans und Zinns gegenüber Chlor kann den Wert 8 erreichen. Als Solvobasen benehmen sich die nur wenig löslichen Chloride des tetraalkylsubstituierten Ammoniums, PCl_5, $TeCl_4$ und Pyridin.

1. Allgemeines.

Das Ionisierungsvermögen des wasserfreien Sulphurylchlorids wurde schon von *Walden*[1] auf Grund orientierender Untersuchungen erkannt und zwischen das des Dischwefeldichlorids und des Thionylchlorids

[1] *P. Walden*, Z. anorg. Chem. **25**, 215 (1900).

eingereiht. *Germann*[2] hat anläßlich seiner Untersuchungen in flüssigem Phosgen auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die in Sulphurylchlorid löslichen Chloride entweder solvosauren oder solvobasischen Charakter in diesem Solvens aufweisen würden. *Hayek* und Mitarbeiter[3, 4] verwendeten Auflösungen von Metallchloriden in Sulphurylchlorid zur Umsetzung zu den entsprechenden Sulfaten mittels Schwefeltrioxyd. Schließlich wurden in einer vorangegangenen Arbeit[5] Ionenreaktionen in Sulphurylchlorid zum Nachweis von Chlorovanaditen-IV herangezogen und daraus die solvosaure Natur des Vanadin-IV-chlorids und die solvobasische Natur von Phosphor-V-chlorid und Tetramethylammoniumchlorid im Solvosystem Sulphurylchlorid gefolgert. Im folgenden sollen daher die Grundzüge des Verhaltens von Elektrolytlösungen in wasserfreiem Sulphurylchlorid und in der folgenden Abhandlung die in ihnen stattfindenden Ionenreaktionen aufgezeigt werden.

Tabelle 1 zeigt, daß wasserfreies Sulphurylchlorid in seinen physikalischen Eigenschaften dem Thionylchlorid sehr ähnlich ist, dessen Verhalten als ionisierendes Solvens erst kürzlich beschrieben wurde[6].

Tabelle 1. Vergleich einiger physikalischer Eigenschaften von Sulphurylchlorid und Thionylchlorid.

Eigenschaft	Sulphuryl-chlorid	Thionyl-chlorid
Molgewicht	134,97	118,97
Schmelzpunkt	— 54,1°	— 104,5°
Siedepunkt bei 760 Torr	+ 69,5°	+ 75,7°
Dichte bei 20°	1,667	1,634
Molvolumen bei 20 p	81,0	72,5
Dielektrizitätskonstante (20°)	9,15[7]	9,05[7]
Eigenleitfähigkeit in rez. Ohm (20°)	$2 \cdot 10^{-8}$ [8]	$3 \cdot 10^{-9}$ [9]
Dipolmoment bei 20°	1,90 D	1,58 D
Verdampfungswärme (kcal/Mol)	6,68	6,48
Trouton-Konstante	20,7	zirka 19,0

2. Experimentelles.

Die Reinigung des Solvens (Merckscher Präparat p. a.) erfolgte durch mehrfache fraktionierte Destillation unter Ausschluß von Feuchtigkeit, wobei eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten wurde, deren Eigenleitfähig-

[2] *A. F. O. Germann*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2467 (1925).
[3] *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **80**, 640 (1949).
[4] *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, Mh. Chem. **82**, 205 (1951).
[5] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **85**, 286 (1954).
[6] *H. Spandau* und *E. Brunneck*, Z. anorg. Chem. **270**, 201 (1952).
[7] *H. Schlundt*, Z. physik. Chem. **5**, 503, 513 (1901).
[8] Eigene Messungen.
[9] *M. Trautz* und *A. Duchend*, Z. Elektrochem. **20**, 275 (1908).

keit $\varkappa = 2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ bei 20° betrug. Da beim längeren Lagern auch unter Luftabschluß stets eine schwache Gelbfärbung beobachtet wurde, sind für die Untersuchungen stets nur frisch destillierte Produkte verwendet worden.

Für die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde die an anderer Stelle beschriebene Anordnung[5] benützt, für deren Überlassung ich Herrn Prof. *Nowotny* danke. Alle anderen Stoffe genügten hohen Reinheitsanforderungen.

3. Eigendissoziation.

Die geringfügige elektrische Leitfähigkeit des reinen, wasserfreien Sulphurylchlorids wird auf folgende Eigendissoziation zurückgeführt:

$$SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl^+ + Cl^-.$$

Dadurch ist die Klassifikation der Elektrolyte des Solvosystems Sulphurylchlorid gegeben: Solvosäuren sind diejenigen Stoffe, die in der Lösung die Konzentration der SO_2Cl^+-Ionen erhöhen, während Solvobasen die Konzentrationserhöhung der Chloridionen in der Lösung veranlassen. In Termen der Ionotropie[10] ist Sulphurylchlorid als ein *chloridotropes* Solvosystem aufzufassen, da sowohl die Eigendissoziation als auch die in ihm erfolgenden Säure-Basen-Reaktionen auf einen Chloridionenübergang (Chloridotropie) zurückführbar sind, wobei jeder Chloridionendonor eine Solvobase und jeder Chloridionenakzeptor als Solvosäure angesprochen wird[10].

$$\underset{\text{Solvobase II}}{SO_2Cl_2} + \underset{\text{Solvosäure I}}{SO_2Cl_2} \rightleftarrows \underset{\text{Solvosäure II}}{SO_2Cl^+} + \underset{\text{Solvobase I}}{SO_2Cl_3^-}$$

(Cl^- wandert von der Solvobase II zur Solvosäure I)

Die Existenz des $SO_2Cl_3^-$-Ions ist allerdings noch nicht beobachtet worden, doch darf man die Solvatisierung des Chloridions in der Lösung in dieser Weise zum Ausdruck bringen. Die Parallelen des Verhaltens der Chloride in Sulphurylchlorid und in anderen chloridotropen Solvosystemen, wie z. B. Jodmonochlorid[11], Thionylchlorid[6], Selenoxychlorid[12], Phosphoroxychlorid[13], Arsentrichlorid[14] und wahrscheinlich auch Antimon-III-chlorid sind so weitgehend, daß sich schon daraus die Zweckmäßigkeit ergibt, diese Lösungsmittel in einer eigenen Gruppe zusammenzufassen.

4. Lösevermögen.

Sulphurylchlorid ist ein schlechtes Solvens für typisch heteropolare Stoffe. Hingegen löst es viele vorwiegend kovalente Verbindungen unter

[10] *V. Gutmann* und *I. Lindqvist*, Z. physik. Chem., im Druck.
[11] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **264**, 151 (1951).
[12] *G. B. L. Smith*, Chem. Rev. **23**, 165 (1938).
[13] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **269**, 279 (1952); **270**, 179 (1952).
[14] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

elektrolytischer Dissoziation und gestattet das Studium von Elektrolytlösungen zahlreicher Stoffe, die in Wasser nicht beständig sind. Systematische oder quantitative Löslichkeitsangaben sind nicht vorhanden, so daß im folgenden nur eine sehr unvollkommene Übersicht der Löslichkeitsverhältnisse in wasserfreiem Sulphurylchlorid gegeben werden kann:

Tabelle 2. Qualitative Löslichkeitsangaben von vor allem anorganischen Stoffen in wasserfreiem Sulphurylchlorid*.

Gut löslich			Wenig löslich		Unlöslich
Unter elektrolitischer Dissoziation		Nichtleiter bzw. ohne nähere Angaben	Geringfügig leitende Lösungen	Gefärbte Lösungen	
$SiCl_4$	R_3AsCl_6	BCl_3	AlF_3	RbJ	NaCl
$GeCl_4$	$RAsCl_4$	PCl_3	$AlCl_3$	HgJ_2	KCl
$SnCl_4$	$PCl_4 \cdot AsCl_4$	$VOCl_3$	$AlBr_3$	CdJ_2	RbCl
$ZrCl_4$	$RSbCl_6$	$WOCl_4$	AlJ_3	AsJ_3	$CaCl_2$
$TiCl_4$	$RSbCl_7$	WCl_6[16]	R_4NCl	SbJ_3	$BaCl_2$
VCl_4	R_2TiCl_6	$SOCl_2$	R_4NBr	SnJ_4	$ZnCl_2$
$POCl_3$	R_3SnCl_7	SO_2	R_4NJ		$HgCl_2$
$AsCl_3$	R_2VCl_7	JCl	$FeCl_3$		$PbCl_2$
$SbCl_5$	$AsCl_3 \cdot C_5H_5N$	JCl_3	PCl_5		$SnCl_2$
$SbCl_3$	$TiCl_4 \cdot C_5H_5N$	Chlor	$TeCl_4$		VCl_3
$NbCl_5$	SO_3[15]	Brom	$C_5H_5N \cdot SO_2Cl_2$		$CrCl_3$
$TaCl_5$		Jod			R_4TiCl_8
					R_4VCl_8
					R_4SnCl_8
					R_2SnCl_6
					Metalloxyde
					Metallsulfate

Von den Elementen sind Chlor, Brom und Jod löslich. Fluor bildet Sulphurylfluorid, ebenso wie Bromtrifluorid. Phosphor und Arsen werden vom Solvens langsam, Antimon energischer chloriert[16], Natrium, Zinn und Quecksilber erleiden bei Raumtemperatur nur sehr geringfügigen Angriff[17]. Von gasförmigem Sulphurylchlorid werden hingegen bei höheren Temperaturen die meisten Metalle, darunter auch Gold und Platin, langsam chloriert. Von den Hydriden der Nichtmetalle,

* In der Tabelle bedeutet R das Tetramethylammonium bzw. Tetraäthylammonium.

[15] *M. Trautz*, Z. Elektrochem. **20**, 534 (1908).

[16] *O. Ruff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1749, 3509 (1901).

[17] *K. Heumann* und *P. Köchlin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 416, 768 (1882); **16**, 479, 602, 1625 (1883).

wie Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff, wird Sulphurylchlorid zersetzt.

In Sulphurylchlorid lösen sich eine große Anzahl von organischen Stoffen[1], darunter Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und organische Stickstoffbasen, wie Chinolin.

5. Allgemeines über Elektrolytlösungen in Sulphurylchlorid.

Für ein Solvens mit relativ niederer Dielektrizitätskonstante ist das Vorherrschen elektrostatischer Wechselwirkungen der Ionen in Elektrolytlösungen schon bei relativ geringen Konzentrationen zu erwarten[18]. Diese äußern sich in einer starken Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren, die selbst keinen Beitrag zum Leitvermögen der Lösungen liefern können. Dementsprechend sind die Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen in Sulphurylchlorid relativ sehr gering und zeigen, vor allem auch bei hohen Verdünnungen, eine sehr stark ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit, so daß die klassischen Gesetze auf diese Lösungen nicht anwendbar sind. Ähnliche Effekte sind in Eisessig (DEK 6,1) beobachtet worden[19]. Trotz der relativ geringen Leitfähigkeiten muß aber bei verschiedenen Elektrolyten eine sehr weitgehende Dissoziationsfähigkeit in Sulphurylchlorid vorhanden sein, wie sich aus Messungen bei äußerst hohen Verdünnungen ergibt.

6. Solvosäuren.

In einem chloridotropen Solvosystem werden Stoffe, die Chloridionen akzeptieren können, als Solvosäuren bezeichnet. Die Tetrachloride des Titans, Zirkoniums, Vanadins und Zinns sind in Sulphurylchlorid sehr gut löslich und ihre Auflösungen sind trotz ihrer äußerst geringen elektrischen Leitfähigkeit zu charakteristischen Ionenreaktionen befähigt, die sehr stark an ihr Verhalten in Thionylchlorid erinnern, in dem sie bekanntlich als Solvosäuren fungieren[5, 6].

Trägt man die molare Leitfähigkeit gegen die Quadratwurzel der Konzentration auf (Abb. 1), so erkennt man, daß bei molaren Konzentrationen, die größer als 10^{-4} sind, von einer Erfüllung des *Kohlrausch*schen Quadratwurzelgesetzes nicht die Rede sein kann. Erst in noch geringeren Konzentrationsbereichen ist die Erfüllung einer linearen Beziehung zwischen λ und $\sqrt{c}$ zu erwarten, wegen der Unsicherheit der Messungen in diesen äußerst hohen Verdünnungsstufen (Größenordnung 10^8 cc/Mol) aber nicht nachweisbar. Eine Extrapolation auf das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist daher nicht möglich. Da aber durch die niedere Dielektrizitätskonstante des Solvens das

[18] *L. Ebert*, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, 1, 183.
[19] *I. M. Kolthoff* und *A. Willman*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1014 (1934).

Leitvermögen der Elektrolytlösungen bei endlichen Konzentrationen deutlich zu sehr kleinen Werten nivelliert wird, so kann der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten nur aus Leitfähigkeitsmessungen zwischen 10000 und 100000 Liter je Mol grob abgeschätzt, nicht aber exakt erfaßt werden. Diese Abschätzung ergibt, daß die genannten Tetrachloride nur zu den schwachen Elektrolyten in Sulphurylchlorid gehören. Sie stellen daher schwache Neutralsäuren in diesem Lösungsmittel dar, wobei in erster Linie folgende elektrolytische Dissoziation das Leitvermögen bedingt:

$$TiCl_4 + 2\,SO_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,SO_2Cl^+ + TiCl_6^{2-},$$

$$VCl_4 + 2\,SO_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,SO_2Cl^+ + VCl_6^{2-},$$

$$SnCl_4 + 2\,SO_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,SO_2Cl^+ + SnCl_6^{2-},$$

bzw. in Termen der Chloridotropie:

$$TiCl_4 + 2\,Cl^- \rightleftarrows TiCl_6^{2-},$$

$$VCl_4 + 2\,Cl^- \rightleftarrows VCl_6^{2-}.$$

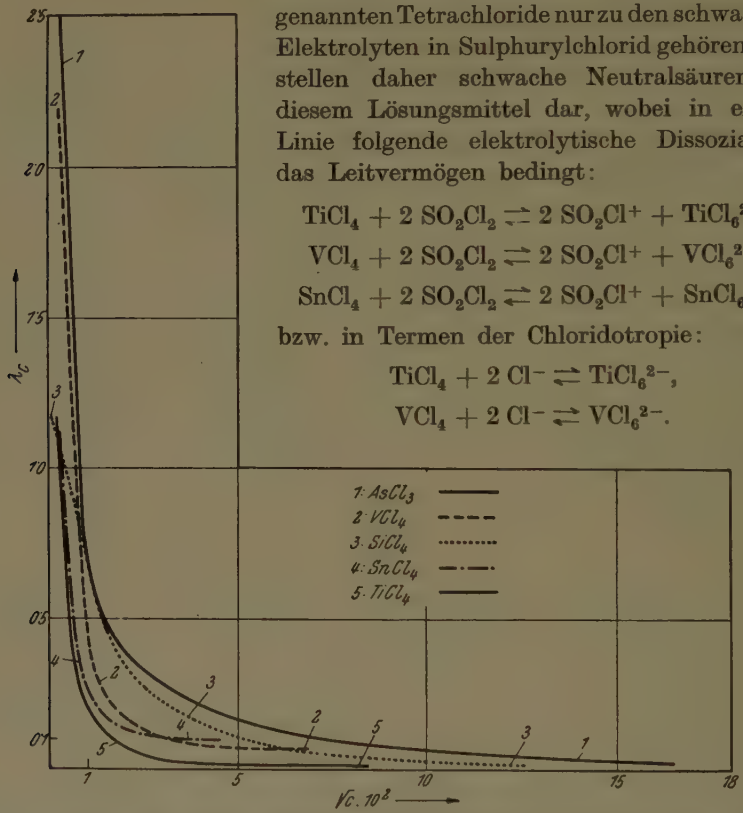


Abb. 1. Abhängigkeit des molaren Leitvermögens einiger schwach elektrolytisch dissozierter Chloride von der Quadratwurzel der Konzentration in wasserfreiem Sulphurylchlorid bei 18°.

Beim Titantetrachlorid ist die Verbindung $TiCl_4 \cdot 2\,SO_2Cl_2$ (Schmp. — 43,75°) beschrieben worden[20], in jüngster Zeit von *Groeneveld*[21] allerdings nicht bestätigt worden. Während das Solvenskation als Kationen-Solvosäure und die Tetrachloride als Neutralsäuren zu bezeichnen sind, so stellen die Hexachlorokomplexionen des Titans, Vanadins und Zinns Anionen-Solvosäuren dar, da sie im solvobasischen Gebiet ebenfalls

[20] *G. P. Lutschinsky*, ref. *Gmelin-Kraut*, 8. Aufl., Syst.-Nr. 41, S. 315. 1952.

[21] *W. L. Groeneveld*, Diss. Leiden (1953).

Chloridionen akzeptieren können, wie schon beim Hexachlorovanadition gezeigt worden ist[5]:

$$VCl_6^{2-} + Cl^- \rightleftarrows VCl_7^{3-},$$
$$TiCl_6^{2-} + Cl^- \rightleftarrows TiCl_7^{3-},$$

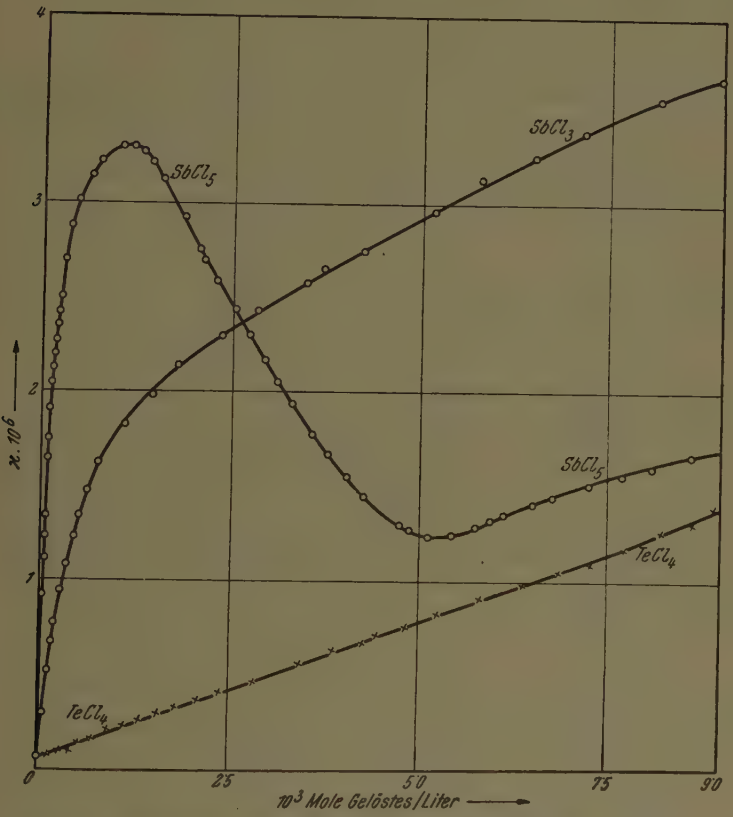


Abb. 2. Spezifisches Leitvermögen stark verdünnter Auflösungen von $SbCl_5$, $SbCl_3$ und $TeCl_4$ in Sulphurylchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 18°.

Da auch die letzteren Chlorokomplexe Chloridionen akzeptieren können, so können auch diese als Anionen-Solvosäuren fungieren:

$$VCl_7^{3-} + Cl^- \rightleftarrows VCl_8^{4-},$$
$$TiCl_8^{3-} + Cl^- \rightleftarrows TiCl_8^{4-}.$$

Wie sehr beim Säure-Basen-Geschehen die Amphoterie als allgemeinste Erscheinung hervortritt[22], erkennt man daran, daß die Heptachlorovanadit- und Heptachlorotitanationen auch als Anionen-Solvobasen

[22] *L. Ebert* und *N. Konopik*, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 184 (1949).

fungieren können, da sie bei Gegenwart eines stärkeren Chloridionenakzeptors (Solvosäure) diesem Chloridionen zur Verfügung stellen können und demnach nun solvobasisches Verhalten zeigen:

Solvosaure Reaktion: $VCl_7^{3-} + Cl^- \rightleftarrows VCl_8^{4-}$,

Solvobasische Reaktion: $VCl_7^{3-} \rightleftarrows VCl_6^{2-} + Cl^-$.

Zu den schwachen Neutral-Solvosäuren gehört auch das Arsentrichlorid, dessen elektrolytische Dissoziation in Sulphurylchlorid ebenfalls in mehreren Stufen erfolgt:

$$AsCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl^+ + AsCl_4^-,$$

$$AsCl_4^- + 2\,SO_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,SO_2Cl^+ + AsCl_6^{3-},$$

oder in der Sprache der Chloridotropie:

$$AsCl_3 + Cl^- \rightleftarrows AsCl_4^-,$$

$$AsCl_4^- + 2\,Cl^- \rightleftarrows AsCl_6^{3-}.$$

Eine etwas stärkere Solvosäure ist das Antimontrichlorid, das in Sulphurylchlorid sehr leicht löslich ist und dessen molare Leitfähigkeit bei einer Verdünnung von 100000 l je Mol schon 11,6 beträgt.

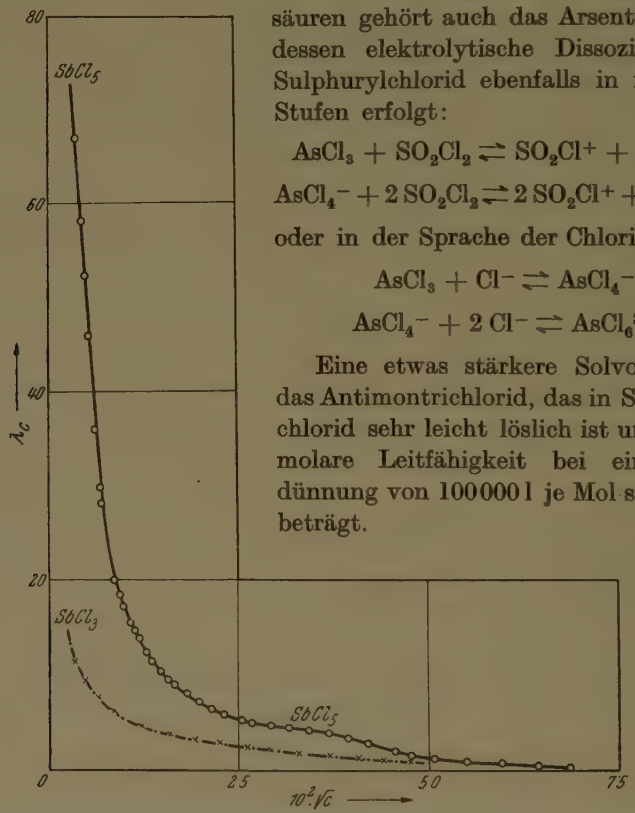


Abb. 3. Molares Leitvermögen der Lösungen von $SbCl_5$ und $SbCl_3$ in SO_2Cl_2 in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration bei 18°.

Als stärkere Solvosäure fungiert in wasserfreiem Sulphurylchlorid das Antimonpentachlorid. Seine molare Leitfähigkeit beträgt bei $V = 100000$ l je Mol schon 66,5. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß seine spezifische Leitfähigkeit in Sulphurylchlorid bei einer Konzentration von etwa 10^{-3} Mol/l ein Maximum ($\varkappa = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$) durchläuft, um dann nach einem Minimum bei einer etwa 0,002 m Konzentration wieder

anzusteigen[23]. Die relativ hohe Leitfähigkeit bei sehr kleinen Konzentrationen (Abb. 3) zeigt, daß in diesen Bereichen eine sehr weitgehende, vielleicht sogar vollkommene elektrolytische Dissoziation erfolgt. Beim Übergang zu kleineren Verdünnungen wird die Ionenzahl jedoch rapid vermindert, da die niedere Dielektrizitätskonstante des Solvens die Vereinigung der Ionen zu nicht leitenden Ionenpaaren veranlaßt. Der anomale Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bedarf noch einer Erklärung. Diese Unregelmäßigkeit zeigt sich, wenn auch nur sehr schwach, bei der Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration.

Auf Grund des Schmelzpunktdiagramms des Systems $SbCl_5$—SO_2Cl_2 ist die Existenz der bei — 22° schmelzenden Verbindung $SbCl_5 \cdot SO_2Cl_2$ angezeigt worden[21]. Ihre elektrolytische Dissoziation würde somit folgendermaßen erfolgen:

$$SbCl_5 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows SbCl_5 \cdot SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl^+ + SbCl_6^-.$$

Es erscheint aber bemerkenswert, daß auch das Antimon-V gegenüber Chlor eine höhere Koordinationszahl vertreten kann, als bisher angenommen wurde. Das als Anionensäure fungierende Hexachloroantimonation akzeptiert nämlich ein weiteres Chloridion unter Bildung eines Heptachloroantimonations, das seinerseits eine Anionen-Solvobase darstellt, da es unter Chloridionenabgabe in das Hexachloroantimonation übergehen kann:

$$SbCl_5 + Cl^- \rightleftarrows SbCl_6^-,$$

$$SbCl_6^- + Cl^- \rightleftarrows SbCl_7^{2-}.$$

Über die Bildung von Stoffen, die diese neuen Komplexionen enthalten, wird in der nächsten Mitteilung berichtet.

Tabelle 3. Molares Leitvermögen der Auflösungen von $SbCl_5$ in SO_2Cl_2 bei verschiedenen Konzentrationen bei 20°.

Konzentration (Mol/Liter)	Verdünnung (Liter/Mol)	Molare Leitfähigkeit
$1 \cdot 10^{-5}$	100000	66,5
$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	7150	15,1
$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	982	3,21
$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	98,2	0,152
$1{,}38 \cdot 10^{-1}$	7,36	0,0146
1,02	0,98	0,00301
2,21	0,45	0,00073

7. Solvobasen.

Als Solvobasen werden in einem chloridotropen Solvosystem Chloridionendonoren bezeichnet. Da Alkalichloride in Sulphurylchlorid praktisch unlöslich sind, kommen die solvobasischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe erst bei den tetraalkylierten Chloriden des Ammoniums zur Geltung,

[23] Ähnliche Leitfähigkeitseffekte treten z. B. auch an den Lösungen von $TiCl_4$ in $POCl_3$ auf[13].

die nur geringfügig, aber unter deutlicher elektrolytischer Dissoziation löslich sind:

$$R_4NCl \rightleftharpoons R_4N^+ + Cl^-.$$

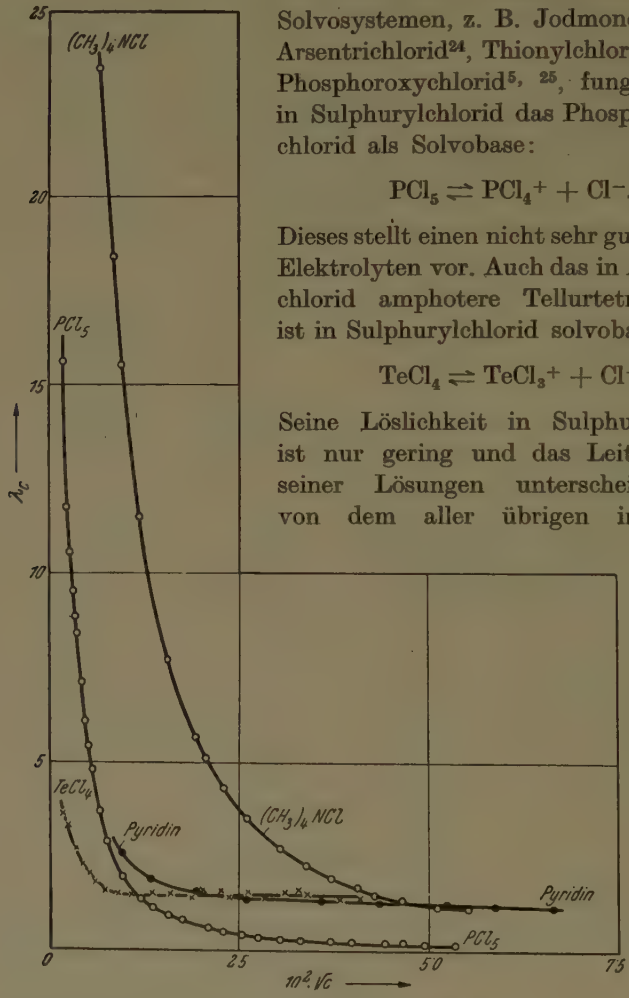


Abb. 4. Molares Leitvermögen der Auflösungen von Solvobasen in Sulphurylchlorid in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration.

Wie auch in anderen chloridotropen Solvosystemen, z. B. Jodmonochlorid[11], Arsentrichlorid[24], Thionylchlorid[5, 6] oder Phosphoroxychlorid[5, 25], fungiert auch in Sulphurylchlorid das Phosphorpentachlorid als Solvobase:

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+ + Cl^-.$$

Dieses stellt einen nicht sehr gut löslichen Elektrolyten vor. Auch das in Arsen-III-chlorid amphotere Tellurtetrachlorid[26] ist in Sulphurylchlorid solvobasisch:

$$TeCl_4 \rightleftharpoons TeCl_3^+ + Cl^-.$$

Seine Löslichkeit in Sulphurylchlorid ist nur gering und das Leitvermögen seiner Lösungen unterscheidet sich von dem aller übrigen in diesem

[24] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 583 (1952).

[25] *W. L. Groeneveld* und *A. P. Zuur*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **72**, 617 (1953).

[26] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **84**, 1191 (1953).

Solvens untersuchten Elektrolyte durch eine relativ geringe Konzentrationsabhängigkeit. Aber auch in diesem Falle versagt das *Kohlrausch*-sche Quadratwurzelgesetz im Bereich endlicher Konzentrationen (Abb. 4).

Pyridin reagiert in exothermer Reaktion mit dem Solvens, wobei bei sehr geringer Konzentration eine schwach hellgelbe Lösung entsteht, die solvobasischen Charakter hat. Schon bei noch relativ geringen Konzentrationen fallen aus dieser weiße Kristalle aus, die die Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot SO_2Cl_2$ haben. Die solvobasische (chloridionenspendende) Reaktion der Lösung beruht daher auf folgender Dissoziation:

$$C_5H_5N + SO_2Cl_2 \rightleftharpoons [C_5H_5N \cdot SO_2Cl]^+ + Cl^-.$$

Das Leitvermögen der Lösung ist stark konzentrationsabhängig und benimmt sich im übrigen prinzipiell wie das der übrigen elektrolytisch dissoziierten Chloride (Abb. 4).

Für die wertvolle Förderung der Untersuchungen bin ich Herrn Professor *Klemenc* zu größtem Dank verpflichtet.

Das Solvosystem Sulphurylchlorid. II.[1]

Ionenreaktionen unter Bildung von Chlorokomplexen.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Januar 1954.)

Säure-Basen-Reaktionen in wasserfreiem Sulphurylchlorid sind auf die Fundamentalreaktion der Chloridotropie zurückführbar. Auf konduktometrischem Wege werden Ionenreaktionen zwischen Solvobasen (Chloridionendonoren) und Solvosäuren (Chloridionenakzeptoren) nachgewiesen. Als Solvobasen wurden verwendet: Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Phosphorpentachlorid, Telluritetrachlorid und Pyridin. Als solvosaure Komponenten dienten: Antimon-V-chlorid, Titan-IV-chlorid, Vanadin-IV-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Arsen-III-chlorid und Antimon-III-chlorid. Im Verlaufe dieser Umsetzungen entstehen Chlorokomplexe, in denen die Zentralionen besonders hohe Koordinationszahlen gegenüber Chlor vertreten.

Sulphurylchlorid wurde als chloridotropes Solvosystem bezeichnet[1], in dem alle Säure-Basen-Reaktionen auf die Fundamentalreaktion der Chloridotropie zurückführbar sind[2]. Dementsprechend wird bei einer Anzahl von Elektrolyten zwischen Chloridionendonoren (Solvobasen) und Chloridionenakzeptoren (Solvosäuren) unterschieden. An anderer Stelle sind schon vorwegnehmend Ionenreaktionen in wasserfreiem Sulphurylchlorid zwischen Vanadin-IV-chlorid (Solvosäure) und Tetramethylammoniumchlorid bzw. Phosphorpentachlorid (Solvobasen) beschrieben worden[3], die zu bisher unbekannten Chlorokomplexen geführt haben. Besonders bemerkenswert war das Ergebnis, daß Verbindungen entstehen,

[1] I.: *V. Gutmann*, vorhergehende Mitteilung.
[2] *V. Gutmann* und *I. Lindqvist*, Z. physik. Chem., im Druck.
[3] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **85**, 286 (1954).

in denen Vanadin-IV gegenüber Chlor die Koordinationszahlen 8, 7 und 6 vertreten dürfte. Im folgenden wird gezeigt, daß auch bei anderen Elementen Chlorokomplexe entstehen, deren Koordinationszahlen gegenüber Chlor in Chlorokomplexen höher sind, als bisher als möglich angenommen wurde. Beim Titan und Zinn werden die dem Vanadin entsprechenden Verbindungen gebildet und bei Antimon-V und Arsen-III ebenfalls bisher unbekannte Verbindungen aufgefunden. Im einzelnen wird das Reaktionsvermögen der Solvosäuren Antimonpentachlorid, Titantetrachlorid, Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid gegenüber den Solvobasen Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Phosphorpentachlorid, Tellurtetrachlorid und Pyridin untersucht.

Die Eigenheiten des Solvosystems Sulphurylchlorid bringen es mit sich, daß die Umsetzungen am zweckmäßigsten nur in hochverdünnten Lösungen studiert werden. Einerseits sind nämlich die solvobasischen Stoffe (Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Phosphorpentachlorid, Tellurtetrachlorid und Pyridin) nur sehr geringfügig löslich und anderseits auch die gut löslichen Solvosäuren nur in hochverdünnten Lösungen in relativ größeren Ionenkonzentrationen in der Lösung vorhanden[1]. Da die Umsetzungen auf konduktometrischem Wege verfolgt wurden und durch sie auch die Bildung unlöslicher Stoffe zu erwarten war, war es auch aus diesem Grunde vorteilhaft, in hohen Verdünnungsstufen zu arbeiten.

Im einzelnen wurde in experimenteller Hinsicht folgendermaßen vorgegangen: Durch Fraktionierung frisch gereinigtes Sulphurylchlorid wurde auf seine Eigenleitfähigkeit geprüft und nur diejenigen Präparate als Lösungsmittel verwendet, deren Eigenleitfähigkeit kleiner als $6 \cdot 10^{-8}$ bei 18° war. In dieses wurde eine kleine, eben noch lösliche Menge der solvobasischen Komponente unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogen. Titriert wurde aus einer Mikrobürette unter Feuchtigkeitsausschluß, aus der bei tropfenweiser Zugabe Volumsunterschiede von 0,005 ccm noch erfaßt werden konnten. Die Lösungen der Solvosäuren, mit denen titriert wurde, lagen in der Größenordnung 10^{-2} molar. Nähere Einzelheiten der Anordnung, für deren Überlassung ich Herrn Prof. *Nowotny* bestens danke, sind erst kürzlich an anderer Stelle mitgeteilt worden[1].

Wegen des anomalen Verlaufes der spezifischen Leitfähigkeit von $SbCl_5$-Lösungen in Sulphurylchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration war bei der Interpretation der betreffenden Leitfähigkeitsdiagramme besondere Vorsicht erforderlich. Aus Übersichtsgründen werden die Ergebnisse in wenigen Abbildungen rein schematisch dargestellt.

1. Umsetzungen des Antimon-V-chlorids.

Während bei Umsetzungen des Antimon-V-chlorids in anderen chloridotropen[4] oder oxydotropen[5] Solvosystemen nur die Bildung des Hexachloroantimonations beobachtet wurde, entsteht bei der Reaktion

[4] *V. Gutmann*, Research **3**, 336 (1950). — *H. Spandau* und *V. Gutmann*, Angew. Chem. **64**, 93 (1952).

[5] *G. Jander* und *H. Hecht*, Z. anorg. Chem. **250**, 308 (1943).

einer Lösung von Tetramethylammoniumchlorid mit einer Auflösung von Antimon-V-chlorid in wasserfreiem Sulphurylchlorid zunächst das lösliche Tetramethylammonium-Heptachloroantimonat (Abb. 1, Kurve A):

$$2\,(CH_3)_4NCl + SbCl_5 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]_2SbCl_7$$

Die Existenz wasserfreier Heptachloroantimonate war bisher unbekannt. *Weinland* und Mitarbeiter haben jedoch einige kristallwasserhaltige Salze der Heptachloroantimonsäure beschrieben[6, 7]. Weder von diesen noch von den in Sulphurylchlorid entstehenden Stoffen ist allerdings bekannt, ob die Annahme der K. Z. 7 des Antimon-V gegenüber Chlor auch wirklich gerechtfertigt ist.

Erst bei weiterer Zugabe von Antimon-V-chlorid werden daraus 2 Mole des bekannten und erstmalig von *Jander* und *Hecht*[5] beschriebenen Tetramethylammonium-Hexachloroantimonats gebildet (2. Knickpunkt in Kurve A der Abb. 1), da gegenüber der Neutral-Solvosäure Antimonpentachlorid das Heptachloroantimonation solvobasische Funktionen (Chloridionenabgabe) betätigt:

$$\underset{\substack{\text{Solvobase}\\(\text{Chloridionen-donor})}}{SbCl_7^{--}} + \underset{\substack{\text{Solvosäure}\\(\text{Chloridionen-akzeptor})}}{SbCl_5} \rightleftarrows 2\,SbCl_6^-$$

Anderseits aber kann das Hexachloroantimonation gegenüber stärkeren Solvobasen (Tetramethylammoniumchlorid) zur Chloridionenaufnahme (solvosaure Funktion) verhalten werden:

$$SbCl_6^- + Cl^- \rightleftarrows SbCl_7^{2-}$$

Bei der Reaktion mit solvobasischem Phosphorpentachlorid (Abb. 1, Kurve C) wird die Heptachloroantimonatstufe in sehr verdünnter Lösung auf dem Leitfähigkeitsdiagramm verschleiert, während in etwas konzentrierteren Bereichen (0,1 m-Lösungen) ein der Verbindung $(PCl_4)_2SbCl_7$ entsprechendes Leitfähigkeitsmaximum und ein zweiter scharfer Knickpunkt aufgefunden wird, der der schon lange bekannten Verbindung $(PCl_4)SbCl_6$ entspricht (Abb. 1, Kurve B). Auch diese Umsetzungen werden in Termen der Chloridotropie dargestellt:

$$2\,PCl_4Cl + SbCl_5 \rightleftarrows (PCl_4)_2SbCl_7$$
$$(PCl_4)_2SbCl_7 + SbCl_5 \rightleftarrows 2\,(PCl_4)SbCl_6$$
Solvobase Solvosäure

Hingegen erfolgt keine eindeutig nachweisbare Reaktion des Antimonpentachlorids mit Tellurtetrachlorid. Die aufgefundenen Kurven zeigen

---

[6] *R. F. Weinland* und *C. Feige*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 244 (1903).
[7] *R. F. Weinland* und *H. Schmid*, Z. anorg. Chem. **44**, 37 (1905).

prinzipiell dieselbe Form, wie sie bei Auflösungen des Antimonpentachlorids in reinem Sulphurylchlorid aufgefunden werden, wobei kleinere auftretende Abweichungen wahrscheinlich auf die starken elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen, nicht aber auf chemische Reaktion zwischen ihnen zurückzuführen sein dürften.

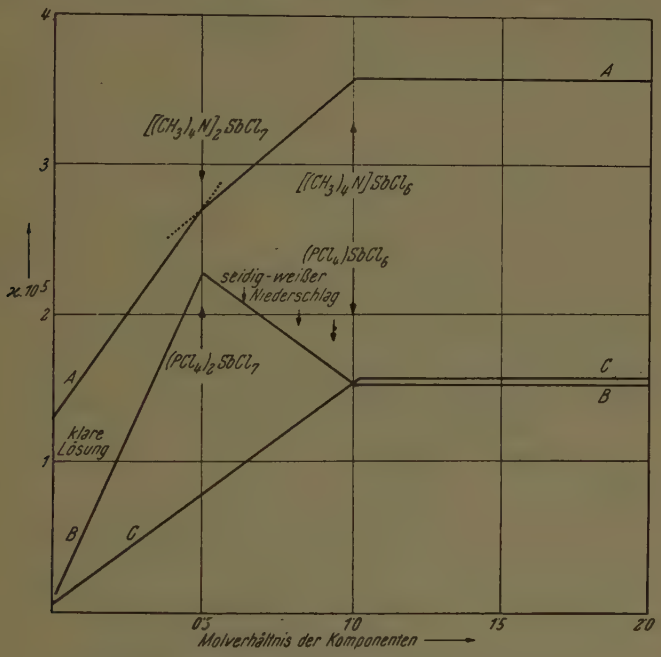


Abb. 1. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Linienzug A: Vorgelegt: 5,7 mg $(CH_3)_4NCl$ in 25 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,03 m $SbCl_5$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug B: Vorgelegt: 96 mg PCl_5 in 25 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,52 m $SbCl_5$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug C: Vorgelegt: 18 mg PCl_5 in 25 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,03 m $SbCl_5$-Lösung in SO_2Cl_2.

2. Umsetzungen des Titan-IV-chlorids.

Die Ähnlichkeit zwischen Titantetrachlorid und Vanadintetrachlorid zeigt sich auch in ihrem analogen Verhalten im Solvosystem Sulphurylchlorid. Beide Chloride stellen in diesem Solvens schwache Solvosäuren dar[1], deren Leitvermögen in Abhängigkeit von der Verdünnung nahezu denselben Verlauf zeigt. Bei der Umsetzung mit Pyridin (Abb. 2, Kurven A und B) entstehen zunächst die unlöslichen Verbindungen $(C_5H_5NSOCl)_2TiCl_6$ bzw. $(C_5H_5NSOCl)_2VCl_6$. Bei weiterer Zugabe des betreffenden Tetrachlorids entstehen aus diesen die löslichen und elektrolytisch dissoziierten Stoffe $(C_5H_5NSOCl)TiCl_5$ bzw. $(C_5H_5NSOCl)VCl_5$. Aus diesen werden bei

weiterem Zusatz der Solvosäure Stoffe gebildet, die Pyridin und Tetrachlorid im Molverhältnis 1 : 2 enthalten.

Wird eine Auflösung des solvobasischen Tetramethylammoniumchlorids in Sulphurylchlorid mit einer Lösung von Titantetrachlorid in demselben Lösungsmittel titriert, so fällt zunächst unter Leitfähigkeitsabnahme ein käsig-weißer Niederschlag aus, dessen aus dem Leitfähigkeitsdiagramm sich ergebende Zusammensetzung einem Octo-

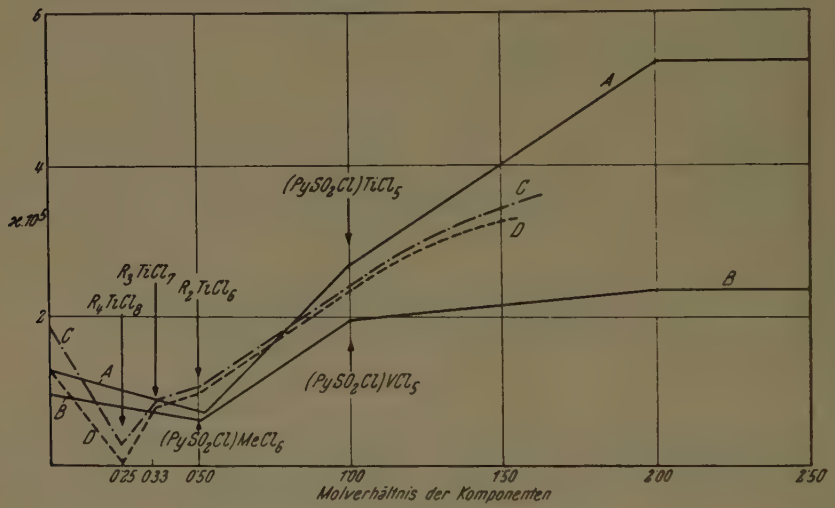


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Linienzug A: Vorgelegt: 12 mg Pyridin in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,09 m $TiCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug B: Vorgelegt: 15 mg Pyridin in 25 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,23 m VCl_4-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug C: Vorgelegt: 6,4 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,09 m $TiCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug D: Vorgelegt: 5,4 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,06 m $TiCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.

chlorotitanat R_4TiCl_8 entspricht (Abb. 2, Kurven C und D). Es verhält sich also auch hierbei das Titantetrachlorid ebenso wie das Vanadintetrachlorid[3].

$$TiCl_4 + 4\,Cl^- \rightleftarrows TiCl_8^{4-}$$

Dieses Ion ist bisher noch nicht beschrieben worden. Hingegen ist beim Zirkonium die Verbindung $4\,NaCl \cdot ZrCl_4$ (Fp. 535°) bekannt[8], deren Formulierung als Natriumoctochlorozirkonat-IV wohl möglich ist. Entsprechende Versuche über das Verhalten des Zirkontetrachlorids in chloridotropen Solvosystemen sind geplant. Das Octochlorotitanation

[8] *N. A. Bolozerski* und *O. A. Kutscherenko*, Chem. Zbl. **1942 I**, 1861.

stellt im Sulphurylchlorid eine schwache Solvobase vor, da es an solvosaures Titantetrachlorid Chloridionen abgeben kann:

$$3\ TiCl_8^{4-} \rightleftarrows 3\ TiCl_7^{3-} + 3\ Cl^-$$
$$TiCl_4 + 3\ Cl^- \rightleftarrows TiCl_7^{3-}$$
$$3\ TiCl_8^{4-} + TiCl_4 \rightleftarrows 4\ TiCl_7^{3-}$$

Solvobase Solvosäure

Es entsteht daher bei weiterer Zugabe der solvosauren Titantetrachloridlösung aus dem Octochlorotitanat-IV das elektrolytisch dissoziierte Heptachlorotitanat-IV. Auch dieses Ion ist noch nicht beschrieben worden. In diesem Verhalten prägt sich ebenfalls die Ähnlichkeit des Titan-IV-chlorids mit Vanadin-IV-chlorid aus. Ebenso wie das Heptachlorovanadit-IV-Ion ist auch sein Titananalogon ein Ampholyt im Solvosystem Sulphurylchlorid, da es einerseits durch Zusatz von Solvobasen unter Chloridionenaufnahme wieder in das unlösliche Octochlorotitanat-IV übergehen kann (solvosaure Funktion), anderseits aber an Solvosäuren, z. B. Titantetrachlorid, Chloridionen abgeben kann (solvobasische Funktion). Die Ausübung der solvobasischen Funktion zeigt sich bei weiterer Zugabe von Titantetrachloridlösung, durch die es in das etwas schwächer leitende Hexachlorotitanat-IV übergeht:

$$2\ TiCl_7^{3-} \rightleftarrows 2\ TiCl_6^{2-} + 2\ Cl^-$$
$$TiCl_4 + 2\ Cl^- \rightleftarrows 2\ TiCl_6^{2-}$$
$$2\ TiCl_7^{3-} + TiCl_4 \rightleftarrows 3\ TiCl_6^{2-}$$

Bei weiterem Zusatz der Solvosäure löst sich der ursprünglich ausgefallene Niederschlag vollständig auf und das Leitvermögen der Lösung bleibt sodann auch bei weiterem Zusatz der Titantetrachloridlösung praktisch konstant.

Gegenüber Tellur-IV-chlorid verhält sich Titantetrachlorid ebenso wie das Vanadin-IV-chlorid. Unter starker Leitfähigkeitsabnahme entstehen Verbindungen der Zusammensetzungen $VCl_4 \cdot 2\ TeCl_4$ bzw. $TiCl_4 \cdot 2\ TeCl_4$, die folgendermaßen formuliert werden können:

Verhalten der Solvobase: $TeCl_4 \rightleftarrows TeCl_3^+ + Cl^-$

Verhalten der Solvosäuren: $TiCl_4 + 2\ Cl^- \rightleftarrows TiCl_6^{2-}$

$VCl_4 + 2\ Cl^- \rightleftarrows VCl_6^{2-}$

Umsetzungen (Solvoneutralisationen): $2\ TeCl_4 + TiCl_4 \rightleftarrows (TeCl_3)_2TiCl_6$

$2\ TeCl_4 + VCl_4 \rightleftarrows (TeCl_3)_2VCl_6$

Ein kaum nachweisbarer Knick im Leitfähigkeitsdiagramm läßt die Bildung der Verbindungen $TeCl_4 \cdot TiCl_4$ bzw. $TeCl_4 \cdot VCl_4$ offen, deren Bildung aber noch fraglich erscheint. (Abb. 3.)

Wird nun solvobasisches Phosphorpentachlorid mit Titantetrachloridlösung titriert (Abb. 4, A), so entsteht unter Leitfähigkeitszunahme

eine blaßgelbe Trübung, die sich im späteren Verlauf der Titration wieder klar löst. Das Leitfähigkeitsdiagramm weist 2 Knickpunkte auf, deren erster der auch in Phosphoroxychlorid auftretenden, aber nicht isolierbaren Verbindung $(PCl_4)_2TiCl_6$[9] entspricht. Der schärfere Knickpunkt entspricht der schon lange bekannten Verbindung $PCl_5 \cdot TiCl_4$, deren Bildung sowohl in Arsentrichlorid[10] und Phosphoroxychlorid[9], als auch in Thionylchlorid[11] beobachtet wurde. Während der feste isolierbare Stoff sowie seine Auflösung in Arsentrichlorid zitronengelb gefärbt sind, hat seine Auflösung in Sulphurylchlorid im stark verdünnten Bereich eine kaum merkliche blaßgelbe Farbe. Es erscheint auch bemerkenswert, daß in etwa 10fach verdünnteren Lösungen, als in Abb. 4 angegeben, keine eindeutige Umsetzung nachgewiesen werden konnte. Anomale Leitfähigkeitseffekte unmittelbar nach Titrationsbeginn (Leitfähigkeitsspitze, Kurve A, Abb. 4) werden auch bei der Titration von Phosphorpentachlorid mit anderen Solvosäuren in Sulphurylchlorid (Zinn-IV-chlorid, Arsentrichlorid) festgestellt.

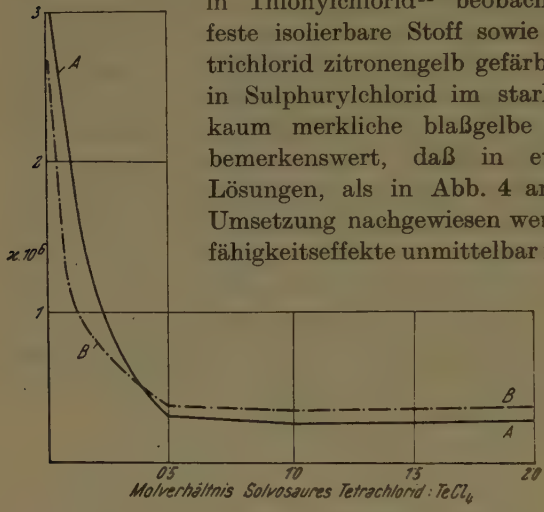


Abb. 3. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Kurve A: Vorgelegt: 8,3 mg $TeCl_4$ in 23 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,09 m $TiCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.
Kurve B: Vorgelegt: 10,6 mg $TeCl_4$ in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,23 m VCl_4-Lösung in SO_2Cl_2.

Eine Reaktion mit der stärkeren Solvosäure Antimonpentachlorid, wie sie in Thionylchlorid möglich ist[11], ist im Solvosystem Sulphurylchlorid nicht nachweisbar.

3. Umsetzungen des Zinn-IV-chlorids.

Bei der Solvoneutralisation einer Lösung von Tetramethylammoniumchlorid mit einer solchen von Zinn-IV-chlorid in Sulphurylchlorid entstehen Verbindungen der Zusammensetzungen R_4SnCl_8, R_4SnCl_7 und R_2SnCl_6. Damit verhält sich Zinn-IV-chlorid ähnlich wie Titantetrachlorid und Vanadintetrachlorid. Die einzelnen Stufen heben sich im Leitfähigkeitsdiagramm scharf voneinander ab, weil Octochlorostannat-IV und Hexachlorostannat-IV im Gegensatz zum löslichen Heptachlorostannat-IV in Sulphurylchlorid unlöslich sind (Abb. 4, Kurve C).

[9] *W. L. Groeneveld* und *A. P. Zuur*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **72**, 617 (1953).
[10] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 583 (1952).
[11] *H. Spandau* und *E. Brunneck*, Z. anorg. Chem. **270**, 201 (1952).

$$(CH_3)_4NCl + SnCl_4 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]_4SnCl_{8(unlöslich)}$$
$$3\,[(CH_3)_4N]_4SnCl_8 + SnCl_4 \rightleftarrows 4\,[(Ch_3)_4N]_3SnCl_{7(löslich)}$$
$$2\,[(CH_3)_4N]_3SnCl_7 + SnCl_4 \rightleftarrows 3\,[(CH_3)_4N]_2SnCl_{6(unlöslich)}$$

Da alle Chlorostannate des Tetraäthylammoniums in Sulphurylchlorid löslich sind, können in diesem Falle keine so scharfen Knickpunkte aufgefunden werden. Am stärksten elektrolytisch dissoziiert ist das

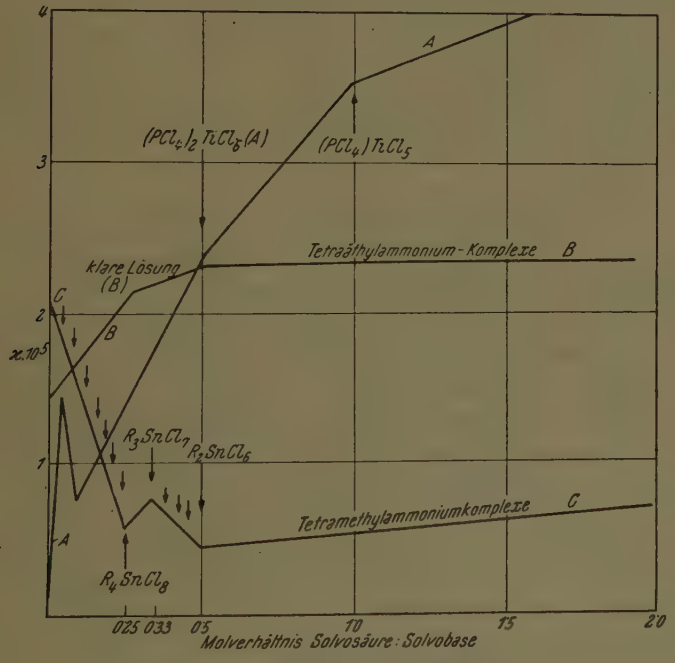


Abb. 4. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Linienzug A: Vorgelegt: 67 mg PCl_5 in 25 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,2 m $TiCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug B: Vorgelegt: 5,3 mg $(C_2H_5)_4NCl$ in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,042 m $SnCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug C: Vorgelegt: 7,9 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,051 m $SnCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.

Octochlorostannat, während Hexachlorostannat nur mäßig die Leitfähigkeit erhöht und etwa denselben Beitrag zum Leitvermögen der Lösung liefert, wie eine entsprechende Menge des Tetraäthylammonium-Heptachlorostannates, das aus dem Leitfähigkeitsdiagramm überhaupt nicht ablesbar ist (Abb. 4, Kurve B).

Bei der Umsetzung des Zinn-IV-chlorids mit Phosphorpentachlorid ist die Heptachlorostannatstufe ebenfalls nicht feststellbar. Nach kurzem, sehr scharfem Leitfähigkeitsanstieg, wie er für die Umsetzungen zahlreicher Solvosäuren mit vorgelegtem Phosphorpentachlorid in Sulphuryl-

chlorid charakteristisch zu sein scheint, sinkt das Leitvermögen der Lösung rasch zum Octochlorostannat-IV ab:

$$4\ PCl_5 + SnCl_4 \rightleftarrows (PCl_4)_4SnCl_8$$

Im späteren Verlaufe der Titration verrät sich Hexachlorostannat durch einen sehr flachen Knickpunkt beim Molverhältnis 0,5 (Abb. 5, Kurve A).

$$(PCl_4)_4SnCl_8 + SnCl_4 \rightleftarrows (PCl_4)_2SnCl_6$$

Dieser Stoff dürfte mit der von *Groeneveld*[9] in Phosphoroxychlorid aufgefundenen Verbindung identisch sein.

Obwohl eine Anzahl von Verbindungen zwischen Zinn-IV-chlorid und Tellur-IV-chlorid bekannt ist, war in Lösung von Sulphurylchlorid keine Umsetzung nachweisbar.

4. Umsetzungen des Arsentrichlorids.

Anläßlich von Untersuchungen in wasserfreiem Arsen-III-chlorid[12] ist wasserfreies Tetramethylammonium-tetrachloroarsenit-III aufgefunden und in jüngster Zeit sein Arsentrichloriddisolvat von *Lindqvist* und *Andersson*[13] beschrieben worden. Ein Pyridinium-hexachloroarsenit-III ist von *Audrieth*[14] durch Umsetzung von Arsentrichlorid in geschmolzenem Pyridiniumchlorid erhalten worden. Das in Sulphurylchlorid schwach solvosaure Arsen-III-chlorid[1] kann sowohl mit Tetramethylammoniumchlorid als auch mit Phosphorpentachlorid in Reaktion treten. Die bei der konduktometrischen Titration der vorgelegten Solvobase mit einer Arsentrichloridlösung in Sulphurylchlorid entstehenden Knickpunkte sind auf die Bildung eines Hexachloroarsenits-III, eines Pentachloroarsenits-III und eines Tetrachloroarsenits-III zurückführbar. Somit fungiert Arsentrichlorid als dreibasige Neutral-Solvosäure des Solvosystems Sulphurylchlorid.

Bei der Titration von Tetramethylammoniumchlorid mit Arsentrichlorid sinkt zunächst die Leitfähigkeit (Abb. 6, Kurve A).

$$3\ (CH_3)_4NCl + AsCl_3 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]_3AsCl_6$$

Arsentrichlorid hat unter Aufnahme von drei Chloridionen, die von der Solvobase zur Verfügung gestellt wurden, Hexachloroarsenit gebildet, das der Lösung nur geringes Leitvermögen verleiht. Sodann erfolgt ein schwächerer Abfall des Leitvermögens mit einem flachen Knickpunkt beim Molverhältnis $AsCl_3 : (CH_3)_4NCl = 0{,}5$. Daß dieser Stufe Realität zukommt und aus dem schwach solvobasischen Hexachloroarsenit ein

[12] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

[13] *I. Lindqvist* und *L. H. Andersson*, Acta Chem. Scand., im Druck.

[14] *L. F. Audrieth*, *A. Long* und *R. E. Edwards*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 428 (1936).

Pentachloroarsenit entsteht, ergibt sich aus der Umsetzung des Arsentrichlorids mit Phosphorpentachlorid (siehe unten).

$$2\,[(CH_3)_4N]_3AsCl_6 + AsCl_3 \rightleftarrows 3\,[(CH_3)_4N]_2AsCl_5$$

Dabei geht von 2 Molen des solvobasischen Hexachloroarsenits je ein zur Verfügung gestelltes Chloridion an ein solvosaures Arsentrichlorid über, so daß 3 Mole Pentachloroarsenit entstehen. Dieses ist in Sulphurylchlorid amphoter und vermag unter schwach solvobasischer Reaktion ein Chloridion an die Neutral-Solvosäure Arsentrichlorid abzugeben, wodurch Tetrachloroarsenit entsteht:

$$[(CH_3)_4N]_2AsCl_5 + AsCl_3 \rightleftarrows \rightleftarrows 2\,[(CH_3)_4N]AsCl_4$$

Sowohl das $AsCl_6^{3-}$- als auch das $AsCl_5^{2-}$-Ion verhalten sich demnach gegenüber solvosaurem Arsentrichlorid als Solvobasen (Chloridionendonoren). Das $AsCl_5^{2-}$-Ion kann anderseits auch Chloridionen akzeptieren (solvosauer sein), um bei Zusatz stärkerer Solvobasen in das Hexachloroarsenition überzugehen.

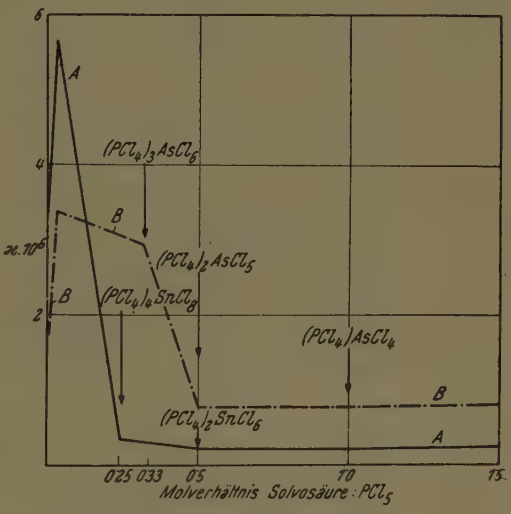


Abb. 5. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Linienzug A: Vorgelegt: 19 mg PCl_5 in 24 g SO_2Cl_2. Titriert mit 0,051 m $SnCl_4$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug B: Vorgelegt: 34 mg PCl_5 in 25 g SO_2Cl_2. Titriert mit 0,038 m $AsCl_3$-Lösung in SO_2Cl_2.

Kurve B der Abb. 5 zeigt die Leitfähigkeitstitration von vorgelegtem Phosphorpentachlorid mit Arsentrichlorid in Sulphurylchlorid. Nach kurzem anfänglichem Anstieg (siehe auch die entsprechenden Verhältnisse beim Titan-IV-chlorid und Zinn-IV-chlorid) sinkt die Leitfähigkeit bis zur vollkommenen Bildung des Hexachloroarsenits ab:

$$3\,PCl_5 + AsCl_3 \rightleftarrows (PCl_4)_3AsCl_6$$

Bei stets klarer und farbloser Lösung folgt dann ein sehr steiler Leitfähigkeitsabfall mit einem Knick, der der Bildung des Di-tetrachlorophosphonium-Pentachloroarsenits-III entspricht:

$$2\,(PCl_4)_3AsCl_6 + AsCl_3 \rightleftarrows 3\,(PCl_4)_2AsCl_5$$

Die letzte Stufe ist kaum aus dem Leitfähigkeitsdiagramm erkennbar, da sowohl Tetrachlorophosphonium-Tetrachloroarsenit als auch Arsen-

trichlorid in Sulphurylchlorid nur sehr geringe und annähernd gleiche Leitfähigkeiten haben. Die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung $PCl_5 \cdot AsCl_3 \rightleftarrows (PCl_4)AsCl_4$ ist schon früher in Lösung von Arsentrichlorid angenommen worden[12].

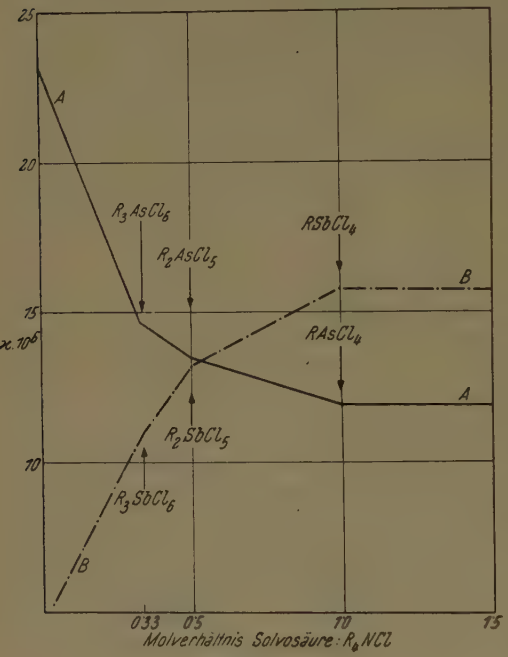


Abb. 6. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Linienzug A: Vorgelegt: 8,7 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24,5 g SO_2Cl_2. Titriert mit 0,0595 m $AsCl_3$-Lösung in SO_2Cl_2.
Linienzug B: Vorgelegt: 2,2 mg $(C_2H_5)_4NCl$ in 23 g SO_2Cl_2. Titriert mit 0,004 m $SbCl_3$-Lösung in SO_2Cl_2.

5. Umsetzungen des Antimon-III-chlorids.

Da sich auch Antimon-III-chlorid als Solvosäure des Solvosystems Sulphurylchlorid erweist, entstehen durch Umsetzungen mit Solvobasen Chlorokomplexe des Antimon-III. Tetrachloroantimonite-III (Typus $KSbCl_4$) sind meist aus wäßrig-salzsauren Lösungen erhalten worden[15, 16, 17, 18]. Als Pentachloroantimonite-III werden das kristallwasserhaltige Lithium- sowie das Kaliumsalz aufzufassen sein[19,20], deren Existenz allerdings von anderer Seite nicht bestätigt wurde[17]. Thalliumhexachloroantimonat ist von *Ephraim* und *Bartecko*[21] beschrieben worden. Außerdem bildet Sb-III Chlorokomplexe vom Typus $K_3Sb_2Cl_9$.

Bei der Reaktion von Tetraäthylammoniumchlorid mit Antimontrichlorid in Sulphurylchloridlösung sind Hexachloro-, Pentachloro- und Tetrachloroantimonite-III in den farblosen Lösungen erkennbar, da sie wegen ihres verschiedenen Beitrages zum Leitvermögen

[15] *A. B. Poggiale*, C. r. acad. sci., Paris **20**, 1180 (1845).
[16] *H. L. Wheeler*, Z. anorg. Chem. **5**, 253 (1893).
[17] *J. Kendall*, *E. D. Crittenden* und *H. K. Müller*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 963 (1923).
[18] *P. P. Deherain*, C. r. acad. sci., Paris **52**, 734 (1861).
[19] *F. Ephraim*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1821 (1903).
[20] *R. Benedikt*, Z. anorg. Chem. **8**, 224 (1894); Proc. Amer. Acad. **20**, 9, 212 (1894).
[21] *F. Ephraim* und *P. Bartecko*, Z. anorg. Chem. **61**, 238 (1909).

der Lösungen verschiedene Beiträge zum Leitvermögen derselben liefern (Kurve B in Abb. 6).

Über die Verbindung $SbCl_3 \cdot PCl_5$ berichtet *Baudrimont*[22], während *Köhler*[23] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Antimon-III-chlorid Chlorierung des Trichlorids unter Bildung der Verbindung $PCl_5 \cdot SbCl_5$ beobachten konnte. Titriert man bei Zimmertemperatur eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Sulphurylchlorid mit einer

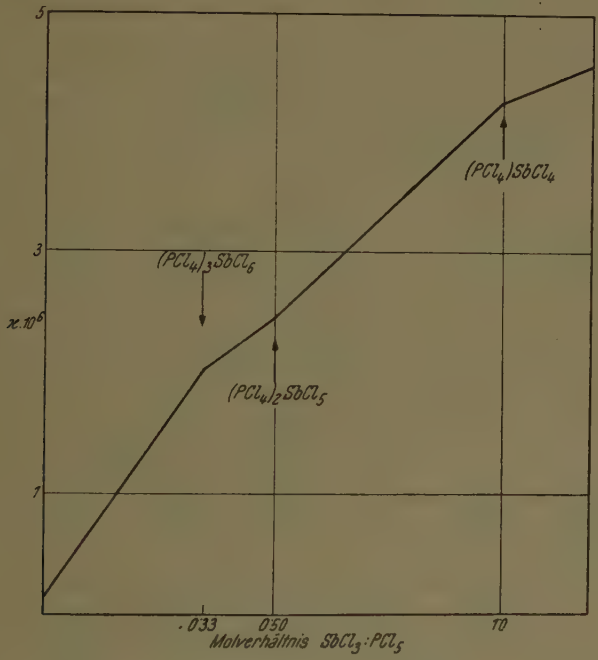


Abb. 7. Leitfähigkeitstitration in Sulphurylchlorid bei 18°.
Vorgelegt: 19 mg PCl_5 in 24 g SO_2Cl_2.
Titriert mit 0,031 m $SbCl_3$-Lösung in SO_2Cl_2.

Auflösung von Antimontrichlorid in demselben Solvens, so lassen sich aus dem Leitfähigkeitsdiagramm drei lösliche Verbindungen ablesen, die analog den entsprechenden Arsenverbindungen formulierbar sind: $(PCl_4)_3SbCl_6$, $(PCl_4)_2SbCl_5$ und $(PCl_4)SbCl_4$ (Abb. 7).

6. Verhalten des Silizium-IV-chlorids.

Das in Sulphurylchlorid lösliche und sehr schwach elektrolytisch dissoziierte Silizium-IV-chlorid ist im Gegensatz zu den eben besprochenen

[22] *E. Baudrimont*, Ann. chim. physique (4) **2**, 5 (1864).
[23] *H. Köhler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 875 (1880).

Chloriden nicht zu Ionenreaktionen unter Chlorokomplexen befähigt. Es verhält sich demnach nicht als Solvosäure und kann keine Chlorosilikate bilden. Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid ließ die Bildung eines Tetrachlorophosphonium-hexachlorosilikates erwarten, ähnlich wie das sonst unbekannte Hexachlorophosphation nur im Kristall des festen Phosphorpentachlorids $(PCl_4)PCl_6$, also stabilisiert durch das Tetrachlorophosphoniumion, nachgewiesen wurde. Obwohl diese hypothetische Verbindung $(PCl_4)_2SiCl_6$ die Stabilitätsregeln für Komplexverbindungen erfüllt[24] (großer Radius und kleine Ladung des Kations, kleiner Radius und hohe Ladung des Zentralions) und obwohl in Sulphurylchlorid bei verschiedenen anderen Elementen höhere Koordinationszahlen gegenüber Chlor, als bisher angenommen wurde, aufgefunden werden, entstehen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen keine Chlorosilikate.

Herrn Prof. *A. Klemenc* wird für die Förderung der Arbeit aufrichtiger Dank ausgesprochen.

[24] *A. E. van Arkel*, Molecules and Crystals, S. 123ff. London. 1949.

2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon vom Schmp. 84° und $C_6H_5O_2Cl$ vom Schmp. 123 bis 124°[1].

Von

Randolph Riemschneider.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2].

Mit 1 Tafel.

(Eingelangt am 8. Februar 1954.)

Herstellung und Umsetzungen des 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanons (I) und des tautomeren $C_6H_5O_2Cl$ (II) vom Schmp. 123 bis 124° werden beschrieben. II reagiert vorwiegend als 4-Chlor-cyclohexadiën-(1,4)-ol-(2)-on-(3) (II a). Dipolmoment-messungen stehen damit im Einklang. II hat das Moment: 3,14 D, I das Moment 4,4 D, gemessen in Benzol bei 30°.

Aus Chlorierungsprodukten des Cyclohexanols haben wir, wie an anderer Stelle[3] bereits mitgeteilt worden ist, *2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon* (I) vom Schmp. 84° in einer Ausbeute von mehr als 50% isolieren können. Bei nicht zu rascher Chlorierung beginnt die erste Abscheidung von I, wenn das Reaktionsprodukt nach Gewicht zu 60 bis 65% aus I besteht (Vers. 1). Aus den I-Mutterlaugen fällt beim Stehenlassen mit Äthanol in der Kälte das tautomer reagierende $C_6H_5O_2Cl$ (II) vom Schmp. 123 bis 124° aus (Vers. 2a), das wir auch bei der Einwirkung von Alkali auf I *in der Kälte* sowie durch Erhitzen von I mit Zinkstaub in Methanol oder Äthanol (Vers. 2b) erhalten haben (Gl. 1). Der Verbrauch von 4 OH^- und die Abspaltung von 3 Cl^- wurde acidimetrisch bzw. argentometrisch bestimmt.

$$C_6H_6OCl_4 + 4\ OH^- \rightarrow [C_6H_4O_2Cl]^- + 3\ Cl^- + 3\ H_2O \qquad \text{(Gl. 1)}$$

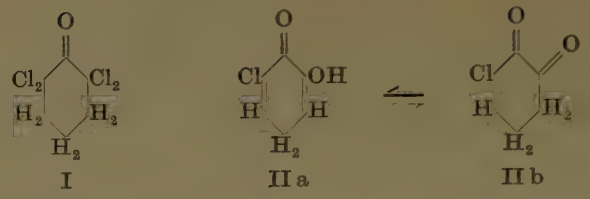
In der Hitze entsteht bei der Alkalibehandlung von I unter Ringverengung als Resultat einer Benzilsäureumlagerung die 2-Chlor-cyclopenten-(2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (III) vom Schmp. 128 bis 129° (Vers. 3).

---

[1] Gleichzeitig Mitt. XXXVIII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen".

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Doz. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

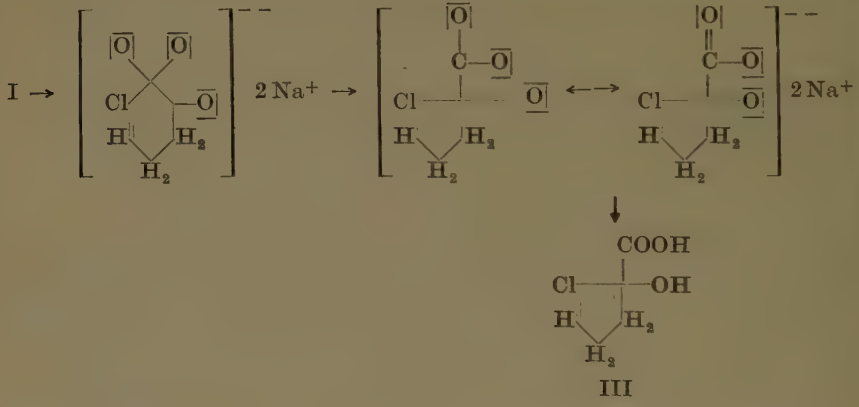
[3] Mitt. XXV: Z. Naturforsch. 8 b, 161 (1953).



I IIa IIb

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bestimmung der Stellung der Cl-Atome in I[3] haben wir folgende *Umsetzungen mit I und II* angestellt:

Reduktion von *I* nach *Meerwein-Ponndorf* führte zum 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanol (IV) vom Schmp. 62 bis 63° (Vers. 4), das sich wegen der beiden o-ständigen CCl_2-Gruppen ebensowenig wie I mit den üblichen Reagenzien auf >CHOH bzw. >C=O umsetzen läßt. Daß IV jedoch der erwartete sekundäre Alkohol ist, ergibt sich aus dem unterschied-



III

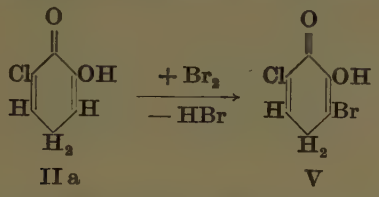
lichen Verhalten von I und IV bei der thermischen Zersetzung (Vers. 5 und 6): I spaltet beim trockenen Erhitzen auf 230° *2 Mol HCl* unter Bildung von 2,6-Dichlor-phenol ab (Gl. 2), während aus IV unter Abspaltung von *3 Mol HCl* 2-Chlor-phenol resultiert (Gl. 3):

$$C_6H_6OCl_4\ (I) \xrightarrow[-\,2\,HCl]{} C_6H_4OCl_2, \qquad \text{(Gl. 2)}$$

$$C_6H_8OCl_4\,(IV) \xrightarrow[-\,3\,HCl]{} C_6H_5OCl. \qquad \text{(Gl. 3)}$$

II, das sich in Natronlauge löst und beim Ansäuern wieder ausfällt, gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. Einwirkung von Acetyl- bzw. Benzoylchlorid in Pyridin führt zum II-Acetat vom Schmp. 75° bzw. II-Benzoat vom Schmp. 54 bis 55° (Vers. 7a). Mit Essigsäureanhydrid gelingt die Acetylierung von II nicht. Bei der Bromierung von II in Eisessig im molaren Verhältnis 1 : 1 resultiert unter HBr-Entwicklung

$C_6H_4O_2ClBr$ (V) vom Schmp. 114 bis 115°, das sich beim Zusatz von $FeCl_3$ ebenfalls rotbraun färbt. Weiterbromierung von V führt zu dem bei 129 bis 130° schmelzenden Dibromderivat $C_6H_3O_2ClBr_2$ (VI) und schließlich zum gelbgefärbten o-Diketon vom Schmp. 139 bis 140° (VII),

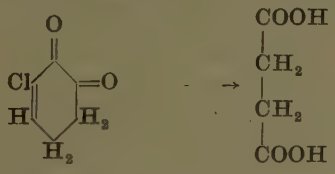


IIa V

das mit $FeCl_3$ keine Färbung mehr gibt und aus KJ in der Kälte spontan Jod abscheidet (Vers. 7b). Bei allen diesen Umsetzungen reagiert II

$$C_6H_3O_2ClBr_2 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} C_6H_2O_2ClBr_3 \qquad \text{(Gl. 4)}$$

als 4-Chlor-cyclohexadiën-(1,4)-ol-(2)-on-(3) (IIa): Bei der Oxydation von II mit Salpetersäure in Eisessig entstehen sowohl Oxalsäure als auch Bernsteinsäure, während die Oxydation des II-Acetats und V ausschließlich zur Oxalsäure führt (Vers. 7c). Die Bildung der Bernsteinsäure ist eine Reaktion der tautomeren Form IIb, da weder aus IIa noch II-Acetat oder V Bernsteinsäure entstehen kann. Mit der Isolierung von Malonsäure war nicht zu rechnen, da diese unter den gewählten Versuchsbedingungen zur Oxalsäure oxydiert wird.



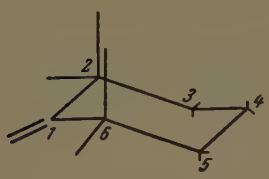
IIb

Im Einklang mit der tautomeren Reaktionsweise von II stehen auch die von *Y. Morino* und *I. Miyagawa*, Tokio, mit einem unserer II-Präparate angestellten Dipolmomentmessungen. Der Wert 3,14 D (gemessen in Benzol bei 30°) spricht für das Vorherrschen von IIa[4]. Auch von unserem I-Präparat haben die japanischen Autoren das Dipolmoment bestimmt: 4,40 D. Das unter bestimmten Voraussetzungen für 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I) errechnete Moment ist 4,21 D[4]. — Über die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von I und IV vgl. Tafel 1.

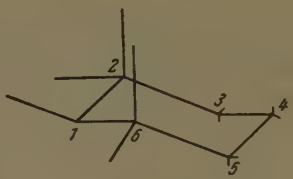
[4] *I. Miyagawa, Y. Morino* und *R. Riemschneider*, Bull. Chem. Soc. Japan (im Druck).

Die 1950 von norwegischen Autoren[5] gemachten Angaben über die Stellung der Chloratome in I und IV treffen auf Grund der hier beschriebenen Umsetzungen und Messungen nicht zu. Die von jenen Autoren[5] als 2-Chlor-cyclohexanol bezeichnete Verbindung enthält nach unseren Untersuchungen 2 O-Atome und ist identisch mit II.

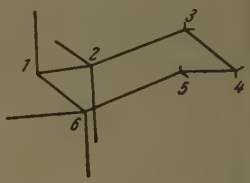
Tafel 1. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanons (I) und des 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanols (IV) nach Modellbetrachtungen an *Stuart*-Kalotten.



Sessel-Konfiguration von I. (Geht bei Konversion in sich selbst über.)



Sessel-Konfiguration von IV. Körper[6].



Sessel-Konfiguration von IV. Gegenkörper[6].

Experimenteller Teil[7].

Versuch 1: 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I) aus Cyclohexanol (X).

a) In 200 g X vom Sdp. 160 bis 162° wird bei 5 bis 10° ein langsamer Chlorstrom eingeleitet (HCl-Entwicklung). Besondere Belichtung ist nicht erforderlich. Nach einer Gewichtszunahme von 85 bis 105 g[8] scheiden sich die ersten Kristalle aus. Der durch rasch voranschreitende Kristallisation entstehende Kristallbrei wird durch Absaugen von der *Mutterlauge* befreit und letztere bis zur erneuten Kristallabscheidung weiterchloriert und getrennt. Diese Operationen werden wiederholt, bis keine Kristalle mehr ausfallen. Aus 200 g Cyclohexanol erhielten wir auf diese Weise bis zu 270 g I-Rohprodukt, das aus Petroläther (30 bis 50°) umkristallisiert wurde. I schmilzt bei 84°.

$I = C_6H_6OCl_4$ (236). Ber. C 30,5, H 2,56, Cl 60,2.
Gef. C 30,4, H 2,49, Cl 60,2.

Über die Weiterverarbeitung der *I-Mutterlaugen* vgl. Vers. 2.

b) Bei zu rascher Chlorierung von X tritt keine Kristallabscheidung ein. Um auch in solchen Fällen I isolieren zu können, unterwarfen wir das bis

---

[5] *O. Hassel* und *K. Lunde*, Acta Chem. Scand. 4, 200 (1950).

[6] Körper und Gegenkörper sind Partner eines Konfigurationspaares. Vgl. Österr. Chem.-Ztg. **55**, 102 (1954).

[7] Verfasser dankt den Herren *A. Lamperts*, *J. Gamm* und *H. Ruebner* (Diplomarbeiten 1952 und 1953) für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

[8] D. h., wenn das Gewicht des Reaktionsproduktes 60 bis 65% des stöchiometrisch errechenbaren I entspricht.

zu einem Grad von 100% I chlorierte Produkt (472 g, wenn von 200 g X ausgegangen wurde) einer Vakuumdestillation, nachdem das viskose Chlorierungsprodukt durch Einleiten von Stickstoff von noch enthaltenem Chlor und Chlorwasserstoff befreit worden war: Von 465 g Chlorierungsprodukt gingen bei 0,5 mm über: 26 g zwischen 90 und 102°; 311 g (Hauptfraktion) zwischen 103 und 107° und 32 g zwischen 108 und 130°; Rückstand zirka 90 g. Die Hauptfraktion kristallisierte nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank. Die Ausbeute an I-Rohprodukt betrug bis zu 100 g. Die Abtrennung von I durch Vakuumdestillation liefert also wesentlich schlechtere Ausbeuten als die unter a beschriebene Arbeitsweise.

Versuch 2: $C_6H_5O_2Cl$ (II) vom Schmp. 123 bis 124°.

a) Aus den Mutterlaugen der I-Gewinnung.

900 g der bei der Gewinnung von I *(Vers. 1a)* anfallenden *Mutterlaugen*, aus denen kein I mehr auskristallisierte, werden mit Äthanol im Verhältnis 1 : 1 versetzt und mehrere Tage bei 0° stehengelassen. Unter HCl-Entwicklung und allmählicher Schwarzfärbung fallen zirka 210 g blättchenförmiger Kristalle an, die aus Toluol umkristallisiert werden: II vom Schmp. 123 bis 124°.

II = $C_6H_5O_2Cl$ (144,5). Ber. C 49,8, H 3,48, Cl 24,5.
Gef. C 49,8, H 3,42, Cl 24,5.

Beim Ersatz von Äthanol durch Methanol, Propanol oder Isopropylalkohol verläuft die Reaktion langsamer, aber analog.

b) Aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I).

Durch Alkalibehandlung in der Kälte: 10 g I vom Schmp. 84° werden unter Eiskühlung in 100 ml 2,5 n NaOH gelöst. Nach 12 Stdn. wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert, wobei 3,5 g weiße Kristalle von II vom Schmp. 123 bis 124° erhalten werden.

II = $C_6H_5O_2Cl$ (144,5). Ber. C 49,8, H 3,48, Cl 24,5.
Gef. C 49,7, H 3,55, Cl 24,6.

Durch Zinkstaubbehandlung: Zu einer Lösung von 20 g I in 30 ml Methanol werden bei 70° (Wasserbad) nach und nach 11 g Zinkstaub gegeben. Nach 30 Min. wird das Wasserbad entfernt, vom nicht umgesetzten Zinkstaub abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Der nach Ansäuern und Abdestillieren der alkohol. Lösung im Vak. erhaltene Rückstand (4 g) wird aus Toluol umkristallisiert: II vom Schmp. 123 bis 124°. Der Mischschmp. mit dem unter a hergestellten Präparat lag bei 123°.

Versuch 3: 2-Chlor-cyclopenten-(2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (III) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I).

a) Zu 23,6 g (0,1 Mol) I in 200 ml Wasser werden 16 g (0,4 Mol) Ätznatron gegeben, wobei die Lösung ins Sieden gerät. Nach einiger Zeit wird die Lösung angesäuert und mit Äther im Apparat nach *Kutscher-Steudel* 10 Stdn. extrahiert. Die nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Säure wird aus Wasser umkristallisiert: 7 g III vom Schmp. 128 bis 129°.

III = $C_6H_7O_3Cl$ (162,5). Ber. C 44,3, H 4,34, Cl 21,8.
Gef. C 44,6, H 4,31, Cl 21,9.

Mol.-Gew.-Bestimmung von III durch Titration: 75,1 mg III, gelöst in Wasser, verbrauchen 4,53 ml 0,1 n NaOH. Daraus berechnetes Mol.-Gew.: 163.

b) Zu 10 g I in 150 ml 2 n NaOH werden unter Rühren bei 20° nach und nach 20 g $KMnO_4$ hinzugefügt. Nach 10 Stdn. wird von ausgeschiedenem Braunstein abgesaugt, mit Formaldehyd reduziert, schwefelsauer gemacht und mit Äther im Apparat nach *Kutscher-Steudel* extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 1,5 g eines Säuregemisches, das durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser in Oxalsäure vom Schmp. 101° und III vom Schmp. 127 bis 128° getrennt werden konnte.

Versuch 4: 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanol (IV) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I)[5, 9].

10 g I, gelöst in Isopropanol, werden 65 Stdn. mit Aluminiumisopropylat erhitzt. Das Reaktionsgefäß ist mit einem Kühler versehen, dessen Temp. auf 65° gehalten wird; das obere Ende des Kühlers ist mit einem Destillationskühler verbunden. Diese Anordnung erlaubt es, die Dämpfe des Alkohols größtenteils zu kondensieren, während ein Gemisch von Aceton und Isopropanol abdestilliert. Der Isopropylalkohol wird durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand in verd. Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung wird der durch Reduktion gebildete Alkohol IV mit Wasserdampf herausdestilliert und aus dem Destillat mit Äther extrahiert. Das nach dem Trocknen mit Natriumsulfat nach Abdampfen des Äthers erhaltene Öl erstarrt im Eisschrank: 7,5 g IV. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol zeigte IV den Schmp. von 62 bis 63°[10].

IV = $C_6H_8OCl_4$ (238). Ber. C 30,3, H 3,39, Cl 59,6.
Gef. C 30,5, H 3,71, Cl 59,3.

Versuch 5: 2-Chlor-phenol (XI) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanol (IV).

25 g IV vom Schmp. 62 bis 63° werden auf dem Sandbad in einem Rundkolben erhitzt, der mit einem Steigrohr versehen ist. Bei einer Sandbadtemp. von 200° findet HCl-Entwicklung statt. Nachdem die HCl-Abspaltung beendet ist, wird der Kolbeninhalt einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat mit Äther erhitzt. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 8 g XI vom Sdp. 170 bis 175°, das durch Nitrierung zum 2-Chlor-4-nitrophenol vom Schmp. 110° (aus Äthanol-Wasser) identifiziert wurde. Zur Nitrierung wurde 1 g XI rasch in 5 g HNO_3 der Dichte 1,2 eingetropft.

Anmerkung: XI entsteht — allerdings in schlechter Ausbeute — auch bei der thermischen Zersetzung von II: Aus 10 g II erhielten wir bei 240 bis 250° Sandbadtemp. 3,0 g XI. Die geringe Ausbeute an XI entspricht dem nicht stöchiometrischen Verlauf dieser Reaktion.

Versuch 6: 2,6-Dichlor-phenol (XII) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I).

25 g I vom Schmp. 84° werden im Sandbad auf 230 bis 240° erhitzt (Sandbadtemp.), wobei HCl-Entwicklung stattfindet. Bei der anschließenden Destillation des Kolbeninhaltes gehen zwischen 218 bis 223° 10 g XII über,

[9] Analog *H. Lund*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1520 (1937).
[10] Nach *O. Hassel* und *K. Lunde*[5] schmilzt IV bei 62°.

die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 64 bis 65° schmelzen und zum 2,6-Dichlor-4-nitrophenol vom Schmp. 125° (aus Benzol) nitriert wurden (1 g XII in 5 g HNO_3, D 1,2).

Versuch 7: Behandlung von $C_6H_5O_2Cl$ (II) vom Schmp. 123 bis 124°.

a) Mit Säurechloriden.

Acetylierung: Zu 1,5 g II vom Schmp. 123 bis 124° in 10 g Pyridin werden unter Eiskühlung tropfenweise 1,5 g Acetylchlorid gegeben. Das entstehende Acetat wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 75°.

II-Acetat = $C_8H_7O_3Cl$ (186,5). Ber. C 51,1, H 3,75, Cl 19,0.
Gef. C 50,5, H 4,01, Cl 18,9.

Benzoylierung: Zu 1,5 g II in 10 g Pyridin werden unter Eiskühlung tropfenweise 2 g Benzoylchlorid gegeben. Das ausgefallene weiße Benzoat wird abgesaugt und aus Äthanol-Wasser umkristallisiert: Schmp. 54 bis 55°.

II-Benzoat = $C_{13}H_9O_3Cl$ (224,5). Ber. C 58,9, H 4,02, Cl 15,4.
Gef. C 58,7, H 4,10, Cl 15,5.

b) Mit Brom.

Zu 2,9 g II in 15 ml Eisessig werden tropfenweise 3,2 g Brom in 5 ml Eisessig gegeben. Unter HBr-Entwicklung tritt völlige Entfärbung der Bromlösung ein. Dann wird ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers erhielten wir 4 g Bromierungsprodukt, das nach Umkristallisation aus Toluol bei 114 bis 115° schmolz.

V = $C_6H_4O_2ClBr$ (223,5). Ber. C 32,2, H 1,80, Cl 15,8, Br 35,7.
Gef. C 31,9, H 2,40, Cl 15,6, Br 35,0.

Bei Einwirkung von ungefähr der doppelten Menge Brom auf II oder bei Bromierung von V, wie unter a angegeben, resultierte ein Bromierungsprodukt, das nach Umkristallisieren aus Toluol bei 128 bis 129° schmolz.

VI = $C_6H_3O_2ClBr_2$ (302,5). Ber. C 23,8, H 1,00, Cl 11,7, Br 52,9.
Gef. C 23,1, H 1,08, Cl 11,7, Br 53,0.

Bei weiterer Bromeinwirkung auf II bzw. V oder VI erhielten wir das gelbe Diketon (VII) vom Schmp. 139 bis 140° (aus Toluol).

VII = $C_6H_2O_2ClBr_3$ (381,5). Ber. C 18,8, H 0,53, Cl 9,29, Br 62,8.
Gef. C 18,6, H 1,10, Cl 9,12, Br 61,7.

c) Mit HNO_3 in Eisessig.

Zu 2 g II in 5 ml Eisessig werden 5 ml HNO_3 (D 1,2) gegeben, auf 40° erwärmt und rasch abgekühlt. Der nach Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Entfernen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus Wasser fraktioniert kristallisiert. Es wurde Oxalsäure vom Schmp. 101° und Bernsteinsäure vom Schmp. 184° erhalten. Entsprechende Versuche mit dem II-Acetat vom Schmp. 75° und V vom Schmp. 114 bis 115° führten nur zur Oxalsäure.

Anmerkung: Bei der Oxydation mit SeO_2 in siedendem Methanol sowie alkal. Permanganatoxydation entstand nur Oxalsäure.

Herrn Prof. Dr. *Y. Morino*, Tokio, sei für die Dipolmomentmessungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VII[1].

Von

Hermann Schmid.

Aus dem Institute of Chemical Technology of the University Alexandria.

(Eingelangt am 28. Dezember 1953.)

Es wird das allgemeine Reaktionsschema für die aromatische, aliphatische und anorganische Diazotierung aufgestellt und diskutiert. Die Geschwindigkeiten des bei der Diazotierung auftretenden Zwischenions $H_2NO_2^+$ mit Nitrit- und Nitration werden miteinander verglichen. Das Reaktionsschema der Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxyd-Reaktion wird durch Teilreaktionen mit $H_2NO_2^+$ erweitert. Die Geschwindigkeit der Nitrosylbromidhydrolyse wird berechnet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung von aromatischen, aliphatischen und anorganischen Aminen (in nicht ionisierter Form) durch Distickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid, Nitrosylbromid, Nitrosylschwefelsäure werden berechnet und untereinander verglichen.

H. Schmid und *G. Muhr*[1] fanden für die Diazotierung des Anilins in einem Bereiche größeren Schwefelsäureüberschusses (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) die Geschwindigkeitsgleichung[2]

[1] Vorausgehende Veröffentlichungen des Verfassers, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Über den Mechanismus der Diazotierung. Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Über katalytisch-polare Stoffe. Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenstoffe. Atti X Congr. int. Chim., Roma, II, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure in stark salzsauren Lösungen. Mh. Chem. **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Reaktion von Glyciniumion mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung. Mh. Chem. **84**, 842 (1953).

[2] Unsere Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung des Anilins in schwefelsaurer Lösung höheren Säuregehaltes ist analog der Geschwindigkeitsgleichung, die *Th. W. J. Taylor* für die Reaktion der salpetrigen Säure mit

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k\frac{[C_6H_5NH_3^+][HNO_2]^2}{[H^+]}. \quad (1)$$

Nach den Untersuchungen der Verfasser „tritt zum Unterschied von den höheren Säurekonzentrationen im niederen Wasserstoffionenbereiche das Geschwindigkeitsgesetz in keiner so einfachen Form in Erscheinung". So fanden sie, „daß unter einer Säurekonzentration 0,05 Mol pro Liter Vermehrung der Aniliniumionen eine Geschwindigkeitsänderung hervorruft, die weit hinter der Proportionalität zurückbleibt"[3]. „Die Ordnung der Reaktionspartner Anilinsalz und salpetrige Säure und die der H^+-Ionen stehen in funktioneller Beziehung zur H^+-Konzentration"[4, 5].

Um den genauen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffionkonzentration und der Ordnung der Reaktionspartner bei der Diazotierung zu ermitteln, haben *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1] die Kinetik der Diazotierung des Anilins in der starken, einbasischen Salpetersäure von der Wasserstoffionkonzentration $5 \cdot 10^{-4}$ bis 0,2 und in Nitritpuffergemischen mit einer Wasserstoffionkonzentration in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-5} untersucht. Alle Versuchsergebnisse konnten durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1[HNO_2]^2 \cdot [C_6H_5NH_3^+]}{k_2[H^+] + [C_6H_5NH_3^+]} \quad (2)$$

dargestellt werden. Bei höherer Konzentration der Wasserstoffionen geht dieses Zeitgesetz in das Geschwindigkeitsgesetz über, das *H. Schmid* und *G. Muhr* für die Diazotierung des Anilins bei höherer Konzentration an Schwefelsäure gefunden haben. Bei niedrigerer Wasserstoffionkonzentration geht das Zeitgesetz in die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k_1[HNO_2]^2 \quad (3)$$

über, wie es *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*[5] für die Diazotie-

primären und sekundären aliphatischen Aminen gefunden hat (*Th. W. J. Taylor*, J. Chem. Soc. London **1928**, 1099; **1929**, 1897; *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, ebenda **1929**, 2052) und analog der Geschwindigkeitsgleichung, die *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeiter für die Stickstoffentwicklung bei der Reaktion der salpetrigen Säure mit Ammoniumion und Glyciniumion gefunden haben. *E. Abel*, *H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband 510 (1931). — *E. Abel*, *H. Schmid* und *W. Sidon*, Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933).

[3] *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 627 (1937).

[4] *H. Schmid*, Thermodynamik der Zwischenreaktionen. Z. Elektrochem. **42**, 580 (1936).

[5] *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* [Nature **166**, 642 (1950)] dürften die Befunde von *H. Schmid* und *G. Muhr* bei niederer Wasserstoffionkonzentration übersehen haben, da sie schreiben: „die Verfasser scheinen anzunehmen, daß ihre Geschwindigkeitsgleichung bei niederem Säuregehalte gelten würde, eine falsche Auffassung, die in manchen modernen Lehrbüchern aufscheint".

rung verschiedener Aminperchlorate in Phthalatpufferlösungen und *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1] für die Diazotierung von Anilin in Nitritpuffergemischen gefunden haben. Der Befund von *H. Schmid* und *G. Muhr*, daß die Ordnung der Reaktionspartner und die des Wasserstoffions eine Funktion der Wasserstoffionkonzentration ist, findet in der Gl. (2) seine quantitative Formulierung. Die Ordnung bezüglich des Aniliniumions steigt von niedriger zu höherer Wasserstoffionkonzentration von 0 bis 1. Im mittleren Bereiche der Wasserstoffionkonzentration ist sie zwischen 0 und 1, also ein echter Bruch. Die Ordnung des Wasserstoffions sinkt von niedriger Wasserstoffionkonzentration zu höherer Konzentration von 0 auf — 1. Die Ordnung der salpetrigen Säure bleibt in dem untersuchten Bereiche der Wasserstoffionkonzentration 2. Eine Geschwindigkeitsgleichung mit salpetriger Säure in erster Ordnung haben *C. K. Ingold, E. D. Hughes* und Mitarbeiter[6] für die Diazotierung von o-Chloranilin bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration (10^{-4} Mol pro Liter) ermittelt[7].

$$\frac{d(C_6H_4ClN_2^+)}{dt} = \text{prop}\,[C_6H_4ClNH_2]\,[H^+]\,[HNO_2]. \qquad (4)$$

H. Schmid, G. Muhr und *V. Schubert*[1 I, II] fanden, daß Chlorion und Bromion die Diazotierung des Anilins katalysieren und stellten als erste das Zeitgesetz dieser Katalysen auf:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \varkappa\,[C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-]. \qquad (5)^8$$

H. Schmid und *R. Pfeifer*[1 III, V, VI] fanden das gleiche Zeitgesetz für die Halogenionkatalyse der Stickstoffentwicklung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniumion und auf Glyciniumion. *C. K. Ingold, E. D. Hughes* und Mitarbeiter[6] konnten für die Bromionkatalyse der Diazotierung von o-Chloranilin bei extrem niedriger Wasserstoffionkonzentration die Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \text{prop}\,[Br^-]\,[HNO_2]\,[H^+] \qquad (6)$$

verifizieren.

---

[6] *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France, 5. série **19**, 667 (1952).

[7] Diese Geschwindigkeitsgleichung ist identisch mit der, die *J. H. Dusenbury* und *R. E. Powell* [J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3266, 3269 (1951)] für die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ammoniumion bzw. Methylamin in Phosphatpuffern (mit Zusatz von Natriumperchlorat und Natriumchlorid zur Aufrechterhaltung gleicher ionaler Konzentration) eruiert haben. Da diese Verfasser aber den Einfluß der Phosphorsäure und der zugesetzten Salze nicht näher untersuchten, sind ihre Ergebnisse als noch nicht sichergestellt anzusehen. Siehe *A. T. Austin, E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 555 (1952).

[8] [Hlg$^-$] ist [Cl$^-$] bzw. [Br$^-$].

Geschwindigkeitsgleichung (1) läßt sich in die Form

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k^* [C_6H_5NH_2] [N_2O_3] \qquad (7)$$

umwandeln. Dieses Zeitgesetz bringt zum Ausdrucke, daß die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen freiem Anilin und Distickstofftrioxyd ist, eine Reaktion, die bereits *E. Bamberger*[9] als Diazotierungsweg

$$RNH_2 \xrightarrow{N_2O_3} RNHNO \rightarrow RN_2OH$$

annahm. Die Deutung der Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *G. Muhr* in dem Sinne, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung die Nitrosierung des freien Anilins durch Distickstofftrioxyd ist, geht auf *L. P. Hammett*[10] zurück. Auch *M. J. S. Dewar*[11] legt seinen elektronentheoretischen Erörterungen des Diazotierungsprozesses diese Interpretation der Geschwindigkeitsgleichung zugrunde. *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*[5] sehen in dem Zeitgesetz bei sehr niedriger Wasserstoffionkonzentration [Gl. (3)] die Gleichung der Geschwindigkeit, mit der salpetrige Säure zu Distickstofftrioxyd reagiert. Bei niederer Wasserstoffionkonzentration ist wegen des hohen Gehaltes an freiem Anilin die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Distickstofftrioxyd und freiem Anilin so groß, daß der Umsatz der salpetrigen Säure zu Distickstofftrioxyd zeitbestimmend ist. So werden beide Grenzgesetze, die die Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1] involviert, auf die Reaktion zwischen Distickstofftrioxyd und freiem Amin zurückgeführt.

Die Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid, G. Muhr* und *V. Schubert*[1] für die Chlorion- bzw. Bromionkatalyse der Diazotierung [Gl. (5)] läßt sich in die Form umwandeln:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \varkappa' [C_6H_5NH_2] [NOHlg]. \qquad (8)$$

Das Zeitgesetz in dieser Form beinhaltet den Reaktionsmechanismus, den *Hammett*[10] auf Grund unserer kinetischen Ergebnisse zuerst aufstellte:

$$C_6H_5NH_2 + NOHlg \rightarrow C_6H_5NHNO + H^+ + Hlg^-.$$

C. K. Ingold, E. D. Hughes und Mitarbeiter[6] sehen in Gl. (6) die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrosylbromids, das mit dem freien o-Chloranilin (von höherer Konzentration in schwach saurer Lösung) sehr rasch reagiert.

---

[9] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1948 (1894).

[10] *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry. New York-London: Mc. Graw-Hill Book Company. 1940.

[11] *M. J. S. Dewar*, The Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 181. Oxford: Clarendon Press. 1949.

Geschwindigkeitsgleichungen (5) und (6) werden also auf Nitrosylhalogenid als Nitrosierungsmittel zurückgeführt.

C. K. Ingold[6] interpretiert das Zeitgesetz der Diazotierung von o-Chloranilin bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration [Gl. (4)] in der Weise, daß salpetrige Säure als nucleophile Substanz sich mit Wasserstoffion sehr rasch ins Gleichgewicht setzt unter Bildung von Nitrosoacidiumion $H_2NO_2^+$, das unter Nitrosierung des freien Amins weiter reagiert.

Gl. (3) formt er in Analogie zur Gl. (6) in die Geschwindigkeitsbeziehung:

$$v = \text{prop}' \, [HNO_2] \, [H^+] \, [NO_2^-] \qquad (9)$$

um. In den Gl. (6) und (9) sieht er die Reaktionen des Nitrosoacidiumions $H_2NO_2^+$, das mit salpetriger Säure und Wasserstoffion im vorgelagerten Gleichgewichte steht, zu Nitrosylbromid bzw. zu Distickstofftrioxyd. *J. Kenner*[12] macht schon die Annahme, daß salpetrige Säure — bevor es sich weiter umsetzt — als nucleophile Substanz zunächst mit dem Wasserstoffion reagiert.

Auf Grund der vorliegenden Befunde erweitert *H. Schmid* den Reaktionsmechanismus, den er in seiner Abhandlung: „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung VI"[1] aufstellte, zu dem nachfolgenden allgemeinen Reaktionsmechanismus der Diazotierung, der allen bisherigen kinetischen Ergebnissen Rechnung trägt:

1. $RNH_3^+ \leftrightarrow$[13] $RNH_2 + H^+$,
2. $HNO_2 \leftrightarrow NO_2^- + H^+$,
3. $HNO_2 + H^+ \leftrightarrow H_2NO_2^+$,
4. $H_2NO_2^+ + NO_2^- \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$,
5. $H_2NO_2^+ + \text{Anion} \rightleftarrows \text{Nitrosylsalz} + H_2O$,
6. $H_2NO_2^+ + RNH_2 \rightarrow RNHNO + H^+ + H_2O$,
7. $N_2O_3 + RNH_2 \rightarrow RNHNO + HNO_2$,
8. $\text{Nitrosylsalz} + RNH_2 \rightarrow RNHNO + H^+ + \text{Anion}$,
9. $RNHNO \rightarrow RN_2OH$,
10. $RN_2OH \rightarrow RN_2^+ + OH^-$,
11. $OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O$,

In diesem allgemeinen Reaktionsschema kann R ein Aryl, ein Alkyl oder beispielsweise H sein. Das Reaktionsschema umfaßt also die

[12] *J. Kenner*, J. Chem. and Ind. **60**, 443 (1941).

[13] Zeichen für „laufende Gleichgewichte" (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen). *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 235 (1934).

aromatischen, aliphatischen und anorganischen Diazotierungen. Zum Unterschiede von den aromatischen Diazoniumionen sind die Diazoniumionen Alkyl · N_2^+ und HN_2^+ sehr unbeständig. Zum Beispiel schließen sich im Falle des Glycins[11] die folgenden Teilreaktionen an die obigen Folgereaktionen an:

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \rightarrow \overset{+}{C}H_2COOH + N_2 \\ | \\ N_2^+ \end{array}$$

$$\overset{+}{C}H_2COOH + H_2O \rightarrow CH_2OHCOOH + H^+.$$

Im Falle der Diazotierung des Ammoniumions reagiert das Diazoniumion HN_2^+ mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff[1 III]:

$$HN_2^+ + H_2O = H_3O^+ + N_2.$$

Die Folgerung, daß HN_2^+ zwischenzeitlich auftritt, wird aus der kinetischen Methode der Substitution von *H. Schmid*[1 III] gezogen. Das Verfahren macht sich die Tatsache zunutze, daß Zwischensubstanzen, die wegen ihrer großen Kurzlebigkeit einer direkten Untersuchung unzugänglich sind, durch Einführung bestimmter Atomgruppen weitgehend stabilisiert werden können. Substitution in Zwischensubstanzen erfolgt in der Weise, daß die Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen durchgeführt wird. Aus dem Zeitgesetz der Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen wird auf üblichem Wege der Mechanismus der Bildung des stabilisierten Zwischenproduktes abgeleitet und aus der Analogie mit dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion mit unsubstituierten Ausgangsstoffen auf Zusammensetzung und Bildungsweise der besonders kurzlebigen Zwischensubstanz geschlossen. In vorliegendem Falle wird HN_2^+ durch Substitution des Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe stabilisiert. Der Ersatz des Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe erfolgt in der Weise, daß in den einen Reaktanten — das Ammoniumion — die Phenylgruppe eingeführt wird. Aus der Analogie der Geschwindigkeitsgleichungen der Reaktion zwischen Aniliniumion und salpetriger Säure bis zu dem Diazoniumion $C_6H_5N_2^+$ mit den Geschwindigkeitsgleichungen der Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure wird auf die Existenz des kurzlebigen Zwischenions HN_2^+ in der letztgenannten Reaktion geschlossen.

In der gleichen Weise führt die kinetische Methode der Substitution zur Folgerung, daß Nitrosamin bei der Diazotierung zwischenzeitlich entsteht. RNHNO kann durch Ersatz des Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe stabilisiert werden. Die Substitution erfolgt in der Weise, daß der Umsatz der salpetrigen Säure mit dem methylierten Reaktanten $RNH_2(CH_3)^+$ vorgenommen wird. Die Gesetzmäßigkeit des zeitlichen

Ablaufes bis zum stabilisierten Nitrosamin ist analog der der Diazotierung, daher ergibt sich nach der kinetischen Methode der Substitution, daß Nitrosamin Zwischensubstanz bei den Diazotierungsreaktionen ist[14].

Aus dem Reaktionsschema ist ersichtlich, daß in einer sauren Salpetrigsäurelösung 3 Nitrosierungsmittel zugegen sind: $H_2NO_2^+$, N_2O_3 und das Nitrosylsalz, das durch Umsatz von $H_2NO_2^+$ mit dem Anion der Säure entsteht[15].

Durch Anwendung des Stationaritätsprinzips für Distickstofftrioxyd und Nitrosylsalz führt der obige Reaktionsmechanismus zu nachfolgender Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = T_1 + T_2 + T_3,$$

$$T_1 = k_6 K_1 K_3 [RNH_3^+][HNO_2],$$

$$T_2 = \frac{k_4 k_7 K_1 K_2 K_3 [RNH_3^+][HNO_2]^2}{k_4'[H^+] + k_7 K_1 [RNH_3^+]},$$

$$T_3 = \frac{k_5 k_8 K_1 K_3 [RNH_3^+][HNO_2][H^+][Anion]}{k_5'[H^+] + k_8 K_1 [RNH_3^+]}.$$

Die eckig geklammerten Symbole sind die wirklichen Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung[16]. k mit der jeweiligen Nummer als Index ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Teilreaktion, die durch die Nummer im Reaktionsschema gekennzeichnet ist, in der Richtung von links nach rechts. Die gestrichelten k sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Teilreaktionen in der Richtung von rechts nach links. K sind die Konstanten der laufenden Gleichgewichte, also:

$$K_1 = \frac{[RNH_2][H^+]}{[RNH_3^+]},$$

$$K_2 = \frac{[NO_2^-][H^+]}{[HNO_2]},$$

$$K_3 = \frac{[H_2NO_2^+]}{[HNO_2]\,H^+]}.$$

Ist die Geschwindigkeit der Nitrosierung durch $H_2NO_2^+$ sehr viel größer als die der Nitrosierungsreaktionen (7) und (8), so erhalten wir

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = T_1,$$

also die Geschwindigkeitsgleichung, die *Ingold*, *Hughes* und Mitarbeiter[6] bei der Diazotierung des o-Chloranilins bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration eruiert haben. Überwiegt die Geschwindigkeit der

[14] Siehe das Geschwindigkeitsgesetz der Nitrosierung von Dimethylamin. *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, J. Chem. Soc. London **1929**, 2052.

[15] Salpetrige Säure selbst konnte als Nitrosierungsmittel nicht eruiert werden. Siehe *C. K. Ingold*, Anm. 6.

[16] Über die Einführung der Aktivitätskoeffizienten in die Geschwindigkeitsgleichung siehe *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 1, V und VI.

Nitrosierung durch Distickstofftrioxyd über die der Reaktionen (6) und (8), so ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz, das *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1] gefunden haben. Wenn außerdem die Geschwindigkeit der Gegenreaktion 4 sehr viel größer ist als die der Reaktion 7, wenn also

$$k_4' [N_2O_3] \gg k_7 K_1 [N_2O_3] \frac{[RNH_3^+]}{[H^+]},$$

geht der Geschwindigkeitsterm T_2 in das Zeitgesetz über, das *H. Schmid* und *G. Muhr*[1] für die Diazotierung des Anilins bei größerer Säurekonzentration aufdeckten. Ist hingegen die Geschwindigkeit der Gegenreaktion 4 sehr viel kleiner als die der Reaktion 7, so entartet der Geschwindigkeitsterm T_2 in das Zeitgesetz 3, das *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*[5] und *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1] beobachteten. Falls die Geschwindigkeit der Nitrosierung durch das Nitrosylsalz über die Geschwindigkeiten der Nitrosierungen 6 und 7 dominiert, resultiert der Geschwindigkeitsterm T_3. Ist außerdem die Gegenreaktion des Umsatzes 5 sehr viel rascher als die Reaktion 8, ist also

$$k_5' [\text{Nitrosylsalz}] \gg k_8 [\text{Nitrosylsalz}] \cdot K_1 \frac{[RNH_3^+]}{[H^+]},$$

so ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz der Anionkatalyse, das *H. Schmid* und Mitarbeiter (*G. Muhr*, *V. Schubert* und *R. Pfeifer*[1]) für die Chlorion- beziehungsweise Bromionkatalyse der aromatischen, aliphatischen und anorganischen Diazotierung aufzeigten. Ist aber die Geschwindigkeit der Reaktion 8 sehr viel größer als die der Gegenreaktion 5, so entartet der Geschwindigkeitsterm T_3 zu Gl. (6), die *C. K. Ingold*, *E. D. Hughes* und Mitarbeiter[6] bei der Diazotierung des o-Chloranilins bei extrem niedriger Wasserstoffionkonzentration in bromwasserstoffsaurer Lösung beobachtet haben. Das Zeitgesetz, das durch die Geschwindigkeitsterme T_1, T_2 und T_3 gekennzeichnet ist, umfaßt somit alle bisher gefundenen Geschwindigkeitsgleichungen der Diazotierung. Da die Diazotierung praktisch nicht bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration und extrem niedriger Wasserstoffionkonzentration vorgenommen wird, vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung zu:

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = k \frac{[RNH_3^+][HNO_2]^2}{[H^+]} + \varkappa [RNH_3^+][HNO_2][\text{Anion}],$$

wie sie *H. Schmid* und *G. Muhr*[1] zuerst aufstellten.

H. Schmid und *A. Woppmann*[1] fanden für die Geschwindigkeit der Reaktion

$$2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

bei 0° C

$$\frac{d(N_2O_3)}{dt} = 55\,[HNO_2]^2$$

und nach Transformierung in die Geschwindigkeitsgleichung (9) mit Hilfe der von *H. Schmid, R. Marchgraber* und *F. Dunkl*[17] bestimmten Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° C ($3{,}5 \cdot 10^{-4}$)

$$\frac{d(N_2O_3)}{dt} = 1{,}57 \cdot 10^5 [HNO_2][H^+][NO_2^-].$$

In der Geschwindigkeitsgleichung der von *E. Abel, H. Schmid*[18] (unter teilweiser Mitwirkung von *S. Babad*) untersuchten Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxydreaktion

$$3\,HNO_2 = H^+ + NO_3^- + 2\,NO + H_2O,$$

$$\mp \frac{d(HNO_2)}{dt} = \pm k_1 \frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}} \mp k_2 [HNO_2][H^+][NO_3^-]$$

findet sich der Geschwindigkeitsterm $k_2[HNO_2][H^+][NO_3^-]$. Ein Drittel desselben ist der Geschwindigkeitsterm der Distickstofftetroxydbildung aus Salpetersäure und salpetriger Säure[19]. Während der Term $prop'[HNO_2][H^+][NO_2^-]$ die Geschwindigkeit der Distickstofftrioxydbildung aus Nitrosoacidiumion (das mit salpetriger Säure und Wasserstoffion ständig im Gleichgewichte steht) und Nitrition zum Ausdrucke bringt, entspricht der analoge Term $\frac{k_2}{3}[HNO_2][H^+][NO_3^-]$ der Geschwindigkeit, mit der Nitrosoacidiumion mit Nitration zu Distickstofftetroxyd reagiert. *H. Schmid* errechnet für 0° C[19] $prop'' = \frac{k_2}{3} = 0{,}053$.

Die Geschwindigkeit der Reaktion

$$H_2NO_2^+ + NO_2^- \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

ist somit $3 \cdot 10^6$mal größer als die der Reaktion

$$H_2NO_2^+ + NO_3^- \rightarrow N_2O_4 + H_2O.$$

Unter Einbeziehung des Nitrosoacidiumions in das gesamte Reaktions-

---

[17] *H. Schmid, R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, Z. Elektrochem. **43**, 337 (1937).

[18] *E. Abel* und *H. Schmid*, Z. physik. Chem. **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 430 (1928). — *E. Abel, H. Schmid* und *S. Babad*, ebenda **136**. 135, 419 (1928). — *H. Schmid*, ebenda, Abt. A **141**, 41 (1929).

[19] k_2 bezieht sich auf die salpetrige Säure. Der Geschwindigkeitskoeffizient, der der Salpetersäure zugeordnet ist, ist nach der stöchiometrischen Gleichung

$$3\,HNO_2 = H^+ + NO_3^- + 2\,NO + H_2O$$

$\frac{k_2}{3}$. Der Geschwindigkeitskoeffizient in bezug auf die Zwischensubstanz N_2O_4 ist nach dem Reaktionsmechanismus ebenso groß wie derjenige, der der Salpetersäure zugeordnet ist. Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Bd. II, S. 6. Wien: Springer-Verlag. 1940. k_2 für 15° C 0,63, Temperaturkoeffizient für 10° C 2,5. Siehe *E. Abel, H. Schmid* und *E. Römer*, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 346 (1930).

schema der Salpetrig-Salpetersäure-Stickoxydreaktion ergibt sich der nachfolgende Reaktionsmechanismus:

$$HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+,$$
$$HNO_2 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_2^+,$$
$$H_2NO_2^+ + NO_2^- \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O,$$
$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO,$$
$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4,$$
$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + H_2NO_2^+.$$

C. K. Ingold[6] gibt an, daß die Nitrosylbromidbildung aus Nitrosoacidiumion und Bromion $^8/_7$mal[20] so groß ist als die der Distickstofftrioxydbildung aus Nitrosoacidiumion und Nitrition. Unter Berücksichtigung des von *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1] ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion

$$HNO_2 + H^+ + NO_2^- \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

bei 0° C, errechnet sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion

$$HNO_2 + H^+ + Br^- \rightarrow NOBr + H_2O$$

bei 0° C:

$$\frac{d(NOBr)}{dt} = 1{,}8 \cdot 10^5\,[HNO_2]\,[H^+]\,[Br^-].$$

H. Schmid, K. Pinz und *G. Ruess*[21] haben das Gleichgewicht der Nitrosylbromidhydrolyse bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie haben für

$$K = \frac{[HNO_2]\,a_{H^+} \cdot a_{Br^-}}{[NOBr] \cdot a_{H_2O}}$$

folgende Werte gefunden:

5° C 37,4,
15° C 26,8,
25° C 19,6,
35° C ..... 14,6.

Daraus errechnet sich für 0° C $K = 44{,}6$.

Aus dem Zusammenhalt dieser Gleichgewichtskonstante der Nitrosylbromidhydrolyse mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion

$$HNO_2 + H^+ + Br^- \rightarrow NOBr + H_2O$$

[20] *C. K. Ingold* gibt in seiner Abhandlung (Anm. 6) die Temperatur, die seinen Resultaten zugeordnet ist, nicht an. Es wird hier angenommen, daß das Verhältnis 8/7 für 0° C gültig ist.

[21] Siehe Dissertation *K. Pinz*, Techn. Hochschule Wien (1942) und Dissertation von *G. Ruess*, Techn. Hochschule Wien (1941). Veröffentlichung erfolgt später.

ermittelt der Verfasser den Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosylbromidhydrolyse

$$NOBr + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^+ + Br^-$$

bei 0° C zu $8 \cdot 10^6$. Er ist in derselben Größenordnung wie der der Distickstofftetroxydhydrolyse, der bei 25° C zwischen 10^7 und 10^8 liegt[22].

Um die Geschwindigkeiten der verschiedenen Diazotierungsreaktionen miteinander vergleichen zu können, muß Gewähr gegeben sein, daß nur ein Nitrosierungsmittel für die Diazotierungsgeschwindigkeit ausschlaggebend ist, daß die Konzentration der nicht ionisierten Amine und der Nitrosierungsmittel bei allen zu vergleichenden Reaktionen dieselben sind und daß die Reaktionstemperatur die gleiche ist. So gibt der Geschwindigkeitskoeffizient k' der durch Transformierung der Gl. (1) gewonnenen Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = k' [RNH_2] [HNO_2]^2$$

ein richtiges Bild über die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Amine mit Distickstofftrioxyd. Zur Berechnung von k' stehen uns gegenwärtig die Daten in Kolumne 2 und 3 der nachfolgenden Tabelle 1 zur Verfügung.

$$K = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}, \quad k = \frac{v[H^+]}{[RNH_3^+][HNO_2]^2}.$$

v ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit in Minuten).

Tabelle 1.

25° C

Reaktionen von Distickstofftrioxyd mit	K[23]		k		k'	
Anilin[1]	$3{,}89 \cdot 10^{-10}$	24	$4 \cdot 10^3$	25	$1{,}6 \cdot 10^8$	
Aminoessigsäureäthylester[2, 26]	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	27	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	2, 17	$6{,}3 \cdot 10^5$	
Glycin[2, 26]	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	28	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$		$7{,}5 \cdot 10^5$	29
Ammoniak[2]	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	30	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$2{,}4 \cdot 10^5$	
n Propylamin[2, 26]	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	31	$3{,}52 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$1{,}7 \cdot 10^7$	
Methylamin[2, 26]	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	31, 32	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$2{,}9 \cdot 10^7$	
Dimethylamin[2]	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	31, 32	$3{,}25 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$2{,}4 \cdot 10^7$	

[22] *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Bd. II, S. 12. Wien: Springer-Verlag. 1940.

[23] Siehe *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag. 1923 bis 1936.

[24] *K. J. Pedersen*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **14**, 9 (1937), dort auch die frühere Literatur.

[25] Berechnet nach *H. Schmid* und *A. Woppmann* [Mh. Chem. **83**, 363 (1952)]

Tabelle 2.

Reaktionen von Nitrosylchlorid mit	Temp. °C	$\varkappa$		$\varkappa'$	
Anilin[1]	0	142	33	$7 \cdot 10^{10}$	34
Glycin[1V]	25	0,1	35	10^9	36, 37
Ammoniak[1V]	25	$2 \cdot 10^{-3}$	38	$3 \cdot 10^9$	37, 39

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{55}{0{,}06} = 9{,}17 \cdot 10^2 \text{ für } 0° \text{ C.}$$

Temperaturkoeffizient für k pro 10° C 1,8.

[26] *A. T. Austin* (J. Chem. Soc. London **1950**, 149) hat gefunden, daß die Reaktionen der salpetrigen Säure mit aliphatischen Aminen zu Stickstoff von Nebenreaktionen begleitet sind. Da aber *Th. W. J. Taylor* (Anm. 2) für die aliphatischen Amine das gleiche Geschwindigkeitsgesetz wie *H. Schmid* und *G. Muhr* für Anilin gefunden hat, ist anzunehmen, daß die Nebenreaktionen unter den von *Taylor* eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht in Erscheinung treten.

[27] *L. Ebert*, Z. physik. Chem. **121**, 388 (1926).

[28] $6{,}3 \cdot 10^{-8} = \dfrac{[(H_3N \cdot CH_2 \cdot COOH)^+]\,[OH^-]}{[H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH]}$.

$H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$ ist das freie Amin, nicht das Zwitterion. Siehe *L. Ebert*, Z. physik. Chem. **121**, 385 (1926). — Vgl. *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 5091 (1930). — *B. B. Owen*, ebenda **56**, 24 (1934).

[29] k' ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des unionisierten Glycins, nicht des Zwitterions. Berechnung nach den Daten von *L. Ebert*, Anm. 28.

[30] *B. B. Owen*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2785 (1934). — *D. H. Everett* und *W. F. K. Wynne Jones*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **169**, 190 (1938).

[31] *G. Bredig*, Z. physik. Chem. **13**, 191 (1894).

[32] *H. S. Harned* und *R. A. Robinson*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3174 (1928). — *D. H. Everett* und *W. F. K. Wynne Jones*, Trans. Faraday Soc. **35**, 1380 (1939).

[33] *H. Schmid* und *G. Muhr*, Anm. 1 I. Tabelle 4 für 0,4 n HCl.

[34] Für die Berechnung von $\varkappa'$ bei 0° C:

$$\frac{{}^a HNO_2 \cdot {}^a H^+ \cdot {}^a Cl^-}{{}^a NOCl \cdot {}^a H_2O} = 1800,$$

berechnet aus den Resultaten von *H. Schmid* und *K. Ableidinger*. $K = 1150$ (15° C), $K = 1540$ (5° C). Siehe Dissertation *K. Ableidinger*, Techn. Hochschule Wien (1941). Veröffentlichung erfolgt später. Aktivitätskoeffizient der 0,4 n Salzsäure 0,776. *H. S. Harned* und *R. W. Ehlers*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1350 (1932); **55**, 652, 2179 (1933).

$$\frac{[C_6H_5NH_2]\,[H^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$$

für die ionale Konzentration 0,8. Nach *H. Schmid* und *A. Aboul Seoud*. Veröffentlichung erfolgt später.

[35] *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 1 VI. Tabelle 2 für (HCl) = 1.

[36] $\varkappa'$ ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des unionisierten Glycins, nicht des Zwitterions.

Die Tabellen 2 und 3 geben eine Übersicht über die Geschwindigkeitskoeffizienten einiger Reaktionen von Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid mit Aminen.

$$\varkappa = \frac{v}{[RNH_3^+][HNO_2][Hlg^-]}, \quad \varkappa' = \frac{v}{[RNH_2][NOHlg]},$$

v ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit in Minuten).

Tabelle 3.

Reaktionen von Nitrosylbromid mit	Temp. ° C	$\varkappa$		$\varkappa'$	
Anilin[1 II]	0	$1{,}8 \cdot 10^4$	[40]	$1{,}6 \cdot 10^{11}$	[41]
Ammoniak[1 III]	25	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	[42]	$1{,}9 \cdot 10^9$	[43]

Tabelle 4.

Reaktion von Ammoniak mit	25° C			
	$\varkappa$		$\varkappa'$	
NOCl[1 V]	$2 \cdot 10^{-3}$	[38]	$3 \cdot 10^9$	[37, 39]
NOBr[1 III]	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	[42]	$1{,}9 \cdot 10^9$	[43]

Gleichgewicht $(H_3N \cdot CH_2 \cdot COOH)^+ \rightleftarrows H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH + H^+$ berechnet nach *L. Ebert* und *H. S. Harned* und *B. B. Owen*. Siehe Anm. 28.

[37] Gleichgewicht: $\frac{{}^a HNO_2 \cdot {}^a H^+ \cdot {}^a Cl^-}{{}^a NOCl \cdot {}^a H_2O} = 880$, 25° C. nach *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 171 (1941).

[38] *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 1 V. Tabelle 1. $\varkappa$ für die ionale Konzentration $j = 4$.

[39] Da das Gleichgewicht der Reaktion $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$ für die ionale Konzentration $j = 4$ nicht bekannt ist, wurde die Gleichgewichtskonstante für hochverdünnte Lösungen in die Berechnung von $\varkappa'$ eingesetzt, daher ist $\varkappa'$ nur in der Größenordnung richtig.

[40] In 0,1 m Schwefelsäure.

[41] Für die Berechnung von $\varkappa'$: Gleichgewichtskonstante der Nitrosylbromidhydrolyse für 0° C $K = 44{,}6$ nach *H. Schmid* und *K. Pinz*, siehe S. 433. Aktivitätskoeffizient von 0,1 m HBr $\gamma = 0{,}812$ in die Berechnung der Nitrosylbromidkonzentration eingesetzt. *H. S. Harned*, *A. S. Keston* und *J. G. Donelson*, J. Amer. Chem. Soc. 58, 989 (1936).

$$\frac{[C_6H_5NH_2)\,[H^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 7{,}55 \cdot 10^{-6}$$

für die ionale Konzentration $j = 0{,}2$ und 0° C. Berechnet nach *H. Schmid* und *A. Aboul Seoud*. Vgl. Anm. 34.

[42] *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Atti X Congr. int. Chim. Roma II, 490 (1938).

[43] Berechnung der Nitrosylbromidhydrolyse siehe S. 433. Aktivitätskoeffizient für 1 m HBr 0,871; *H. S. Harned*, *A. S. Keston* und *J. G. Donelson*, Anm. 41. Hinsichtlich des Gleichgewichtes $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$ siehe Anm. 39.

In den Tabellen 4 und 5 sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen von Ammoniak mit den Nitrosylhalogeniden und Nitrosylschwefelsäure und in Tabelle 6 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von Anilin mit den Nitrosylhalogeniden zusammengestellt.

Tabelle 5.

25° C; analytische Konzentration der salpetrigen Säure (HNO_2) = 0,0100								
Reaktion von Ammoniak		$[NH_4^+]$	$[Cl^-]$	$[HSO_4^-]$	$[H^+]$	j	$v \cdot 10^6$ [44]	$\bar{k}$ [44]
mit Nitrosylchlorid[45]		1,00	4,06	—	3,05	8,1	189	1,1
		1,00	5,97	—	4,96	11,9	302	0,4
mit Nitrosyl-schwefelsäure	A[46]	2,00	—	5,00	2,99	10,0	10	5,6
	B[47]	1,00	—	5,07	4,06	10,1	11,2	7,5
	C[47]	1,00	—	4,45	3,44	8,9	5,8	11,5

Tabelle 6.

0° C				
Reaktion von Anilin mit	$\varkappa$		$\varkappa'$	
Nitrosylchlorid[1 I]	$1{,}42 \cdot 10^2$	33	$7 \cdot 10^{10}$	34
Nitrosylbromid[1 II]	$1{,}8 \cdot 10^4$	40	$1{,}6 \cdot 10^{11}$	41

Die Gegenüberstellung der kinetischen Daten in den Tabellen 1 bis 3 zeigt, daß die Nitrosierung des aromatischen Amins Anilin im Vergleich

$$^{44}\ \bar{k} = \frac{v\,[H^+]}{[NOCl]\,[NH_4^+]} \text{ bzw. } \frac{v\,[H^+]}{[NOHSO_4]\,[NH_4^+]}.$$

v ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit in Minuten). Da das Gleichgewicht der Reaktion $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$ bei höheren Elektrolytkonzentrationen nicht bekannt ist, wird der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten $\bar{k}$ bei analoger Substratzusammensetzung gezogen. Die Bestimmung dieses Gleichgewichtes in höherer Elektrolytkonzentration wird vorgenommen werden.

[45] *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 1 V, Tabelle 1.

[46] *H. Schmid* und *J. Kund*. Diplomarbeit von *J. Kund* an der Techn. Hochschule in Wien (1938).

[47] Fortführung der Arbeit von *H. Schmid* und *J. Kund* durch *A. Maschka*, Mh. Chem. 84, 872 (1953). In dieser Veröffentlichung wurde das Gleichgewicht der Nitrosylschwefelsäurehydrolyse für 25° C berechnet:

$$\frac{[HNO_2] \cdot {}^a H_2SO_4}{[NOHSO_4] \cdot {}^a H_2O} = 3{,}35 \cdot 10^4.$$

Berechnung der in Tabelle 5 verzeichneten Schwefelsäureversuche wie bei *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 45. Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure und des Wassers in Schwefelsäurelösungen siehe: *H. S. Harned* und *W. J. Hamer*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 27 (1935). — *S. Shankman* und *A. R. Gordon*, ebenda **61**, 2370 (1939). — *R. A. Robinson*, Trans. Faraday Soc. **35**, 1229 (1939).

zu der Nitrosierung des Ammoniaks und der aliphatischen Amine mit wesentlich größerer Geschwindigkeit abläuft, ob nun das Nitrosierungsmittel Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid oder Nitrosylbromid ist. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k' in Tabelle 1 zeigen keinen offensichtlichen Zusammenhang mit der Basenstärke der Amine, die als Maß für die nucleophile Tendenz des einsamen Elektronenpaares am Aminstickstoff angesehen wird. Es ist also in den bis jetzt vorliegenden Daten die ausschlaggebende Bedeutung, die *L. P. Hammett*[10] und *M. J. S. Dewar*[11] dem einsamen Elektronenpaar des Aminstickstoffes bei den Nitrosierungen beimessen, nicht zu erkennen.

Daß die Diazotierungsgeschwindigkeit des Anilins die der aliphatischen Amine weit übertrifft, ist auch für die präparative Chemie bedeutungsvoll. So konnten *N. Kornblum* und *D. C. Iffland*[48] aromatische Amine, die Seitenketten mit Aminogruppen haben, diazotieren, ohne daß die Aminogruppe der Seitenkette angegriffen wurde.

Aus den Tabellen 4 und 6 ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeiten der Nitrosierung des gleichen Amins mit Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid in derselben Größenordnung liegen[49].

Daß Bromion einen viel größeren katalytischen Einfluß als Chlorion besitzt (vgl. die Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ in den Tabellen 4 und 6), ist darauf zurückzuführen, daß entsprechend der Gleichgewichtslage der Nitrosylhalogenide[34, 37, 41] Nitrosylbromid bei gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner in viel höherer Konzentration als Nitrosylchlorid zugegen ist.

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, ist die Geschwindigkeit der Nitrosierung mit Nitrosylschwefelsäure größer als die der Nitrosierung mit Nitrosylchlorid, doch tritt wegen der Gleichgewichtslage der Nitrosylschwefelsäure die Wirkung derselben erst bei höherer Säurekonzentration als bei Nitrosylchlorid in Erscheinung.

Werden die hier ermittelten kinetischen Daten für die Diazotierung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Lösung bei 0° C in das allgemeine Reaktionsschema auf S. 428 eingesetzt, so ergibt sich

---

[48] *N. Kornblum* und *D. C. Iffland*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2137 (1949). Prof. *Bretschneider* hat gelegentlich des Vortrages des Verfassers über die Kinetik und den Mechanismus der Diazotierung an der Universität in Innsbruck am 23. Juni 1953 auf den Zusammenhang zwischen den vom Verfasser berechneten Geschwindigkeiten der Nitrosierung nicht ionisierter Amine der aromatischen und aliphatischen Reihe und dem präparativen Befunde von *N. Kornblum* und *D. C. Iffland* hingewiesen.

[49] Da in die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten mehrere Rechengrößen eingehen und die Versuchsbedingungen nicht völlig übereinstimmen, kann nur die Größenordnung in Betracht gezogen werden, also in Tabelle 4 $\varkappa'$ in der Größenordnung 10^9, in Tabelle 6 $\varkappa'$ in der Größenordnung 10^{11}.

1. $C_6H_5NH_3^+ \rightleftarrows C_6H_5NH_2 + H^+$

$$K_1^{41} = \frac{[C_6H_5NH_2][H^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 7{,}6 \cdot 10^{-6},$$

2. $HNO_2 \rightleftarrows NO_2^- + H^+$

$$K_2^{17} = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 3{,}5 \cdot 10^{-4},$$

3. $HNO_2 + H^+ \rightleftarrows H_2NO_2^+ \qquad K_3 = \frac{[H_2NO_2^+]}{[HNO_2][H^+]},$

4. $H_2NO_2^+ + NO_2^- \underset{k_4'}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} N_2O_3 + H_2O \qquad k_4 K_3 = 1{,}57 \cdot 10^5$ (S. 432),

5. $H_2NO_2^+ + Br^- \underset{k_5'}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} NOBr + H_2O \qquad k_5 K_3 = 1{,}8 \cdot 10^5$ (S. 433),

$k_5' = 8 \cdot 10^6$ (S. 433),

6. $H_2NO_2^+ + RNH_2 \rightarrow RNHNO + H^+ + H_2O,$

7. $N_2O_3 + RNH_2 \rightarrow RNHNO + HNO_2,$

8. $NOBr + RNH_2 \rightarrow RNHNO + H^+ + Br^- \qquad k_8 = 1{,}6 \cdot 10^{11}$ (Tab. 3),

9. $RNHNO \rightarrow RN_2OH,$

10. $RN_2OH \rightarrow RN_2^+ + OH^-,$

11. $OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O \qquad [OH^-][H^+] = 10^{-15}$ [50].

Wenn bei höheren Nitrosylbromidkonzentrationen die Geschwindigkeiten der Teilreaktion 6 und 7 gegenüber der der Folgereaktion 8 weitgehend zurücktreten und außerdem

$8 \cdot 10^6 \gg 1{,}6 \cdot 10^{11} \cdot 7{,}6 \cdot 10^{-6} \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]}$, wenn also $\frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]} \ll 6{,}65$, dann resultiert die Geschwindigkeitsgleichung (5) und im Falle $\frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]} \gg 6{,}65$ Geschwindigkeitsgleichung (6).

Zusammenfassung.

1. Der allgemeine Reaktionsmechanismus für die aromatische, aliphatische und anorganische Diazotierung in einer beliebigen Säure wird aufgestellt. Die sich daraus ergebenden Spezialfälle werden diskutiert.

2. Es wird gefunden, daß die Reaktion

$$H_2NO_2^+ + NO_2^- \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

bei 0° C $3 \cdot 10^6$mal schneller verläuft als die Reaktion

$$H_2NO_2^+ + NO_3^- \rightarrow N_2O_4 + H_2O.$$

---

[50] Siehe *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, S. 485. New York: Reinhold Publishing Corp. 1950.

3. In das Reaktionsschema der Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxydreaktion werden die Teilreaktionen mit $H_2NO_2^+$ eingeführt.

4. Die Geschwindigkeit der Nitrosylbromidhydrolyse

$$NOBr + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^+ + Br^-$$

wird unter Zuhilfenahme kinetischer Daten der Diazotierung ermittelt. Der Geschwindigkeitskoeffizient dieser Reaktion ist bei 0° C $8 \cdot 10^6$.

5. Die Geschwindigkeiten der Nitrosierung von nicht ionisiertem Anilin, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, n-Propylamin, Glycin und Aminoessigsäureäthylester mit Distickstofftrioxyd werden unter übereinstimmenden Bedingungen verglichen.

6. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung von nicht ionisiertem Glycin, Ammoniak und Anilin mit Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid werden zum Vergleich berechnet.

7. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen von nicht ionisiertem Ammoniak mit den Nitrosierungsmitteln Nitrosylchlorid, Nitrosylbromid und Nitrosylschwefelsäure, ebenso die der Reaktion von unionisiertem Anilin mit Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid werden berechnet und einem Vergleiche unterzogen.

8. Es werden für die Diazotierung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Lösung die Bedingungen für die Gültigkeit der verschiedenen Geschwindigkeitsgleichungen ermittelt.

Zur Chemie des NH_2-Radikals. II.

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 15. Januar 1954.)

Die im Gebiete der Hydrazin- und Hydroxylaminreaktionen vom NH_2-Radikal in seiner reduktiven und oxydativen Betätigung zu Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak sowie zu Katalyse führenden Reaktionslinien werden im Detail zu entwickeln versucht. Das Reaktionenbild in Umsetzung mit Salpetrigsäure wird umrissen. An Hand der Literatur werden die Geschwindigkeitsbeziehungen der Reaktion von Jod mit Hydrazin und von Jod mit Hydroxylamin formuliert; aus den Ergebnissen wird auf die bezüglichen Mechanismen geschlossen.

In einer vorausgehenden Arbeit[1] gleichen Titels habe ich darauf hingewiesen, daß die Mannigfaltigkeit der Reaktionen mit Hydrazin und Hydroxylamin als Partner sowie auch ihre gelegentliche mangelnde Reproduzierbarkeit darauf zurückzuführen sei, daß das NH_2-Radikal sich nicht nur als Elektron-Donor, sondern auch als Elektron-Akzeptor, mithin sowohl reduktiv als oxydativ betätigen könne.

Es mag angezeigt sein, die solcherart ermöglichten Reaktionsweisen des NH_2-Radikals im Sinne der angeführten Darlegungen in ihren Hauptzügen zusammenzufassen (Tabelle A). Daß hierbei angesichts der außerordentlichen Verzweigung des Mechanismus ein gewisses Maß an Willkür statthat, ist wohl unvermeidlich; immerhin dürfte die Annahme, daß die einzelnen Wegverzweigungen weitgehend über electron transfers

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Mh. Chem. **84**, 527 (1953); diese Publikation sei gegenüber der vorliegenden mit I bezeichnet.

[3] Über weitere Reaktionsprodukte (etwa NO_2^-, NO_3^-) siehe z. B. *A. Kurtenacker* und *R. Neusser*, Z. anorg. Chem. **131**, 27 (1923). — *F. Raschig*, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 163 (1924). — *E. Rupp* und *H. Maeder*, Arch. Pharmaz. **251**, 198 (1913). — *W. C. Bray*, *M. E. Simpson* und *A. A. MacKenzie*, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1363 (1919).

führen, gerechtfertigt sein. Was die vier wesentlichen Reaktionsprodukte, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) und Ammoniak[3], betrifft, so sind die Molgattungen, denen die beiden erstgenannten Reaktionsprodukte [Reaktionslinien (I α), (I β)] entstammen, ziemlich allgemein als deren Quelle angenommen und diskutiert worden; die Herkunft von Ammoniak [Reaktionslinien (II)] wurde in Publikation I auf Zusammenschluß von H^+-Ion mit NH_2^--Anion zurückgeführt; die in den Reaktionslinien (III) (α, β, γ) zum Ausdruck kommende „NH_2-Katalyse", die neben NH_3 Stickstoff und/oder Stickstoffoxydul und/oder Stickstoffwasserstoffsäure zu liefern vermag, beruht auf der Doppelnatur von NH_2[4]. Weniger durchsichtig ist immerhin die Reaktionenfolge, die bei Oxydation mittels N-freier Oxydationsmittel zu NH_3 führt; über die Zwischenstoffe bei solcher Oxydation haben *A. W. Browne* und Mitarbeiter[5] sowie *A. Angeli*[6] ausführliche Studien veröffentlicht, in denen intermediäre Bildung von „imidhaltigen" Verbindungen der Bruttozusammensetzung N_4H_4[7] angenommen wurden, die sich in NH_3 und HN_3 aufspalten sollten; diese Annahme würde an der, wie ich glaube, naheliegenden Voraussetzung scheitern, daß NH_3 ausschließlich über NH_2 entsteht; der in Tabelle A [Reaktionslinien (I γ)] verzeichnete Weg führt wohl auch über Imid (NH), aber in (verdoppeltem) Anschluß an NOH; als erledigt kann diese Frage jedenfalls nicht gelten.

Gesondert seien in Tabelle B die Reaktionslinien gekennzeichnet, die in Reaktion zwischen NH_2 und *Salpetrigsäure* auftreten mögen; ich glaubte die Darstellung eng an den von mir entwickelten Mechanismus der Diazotierungsreaktion[8] anschließen zu sollen, ungeachtet der Vielfalt der Einzelschritte, die solcherart erwartet werden muß; diese spiegelt sich denn auch in den ungemein schwankenden Ausbeuteverhältnissen wider, die sich bei Umsetzung zwischen HNO_2 und Hydrazin bzw. Hydroxylamin experimentell ergeben[9].

[4] *E. Abel*, Mh. Chem. **84**, 754, 762 (1953).

[5] *A. W. Browne*, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 551 (1905). — *A. W. Browne* und *F. F. Shetterley*, ebenda **29**, 1305 (1907); Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3953 (1907); J. Amer. Chem. Soc. **30**, 53 (1908); **31**, 221, 783 (1909). — *A. W. Browne* und *O. R. Overman*, ebenda **38**, 285 (1916). — Siehe auch *F. Sommer*, Z. anorg. Chem. **86**, 71 (1914).

[6] Atti accad. Lincei (Roma) [5] **19** II, 94 (1910); Gazz. chim. ital. **23**, 292 (1910).

[7] „Benzylene", „Aminotriimid" *(Browne)*; „Diimid", „Tetrazone" *(Angeli)*.

[8] Mh. Chem. **83**, 1103 (1952).

[9] *Th. Curtius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3023 (1890); **26**, 1263 (1893). — *A. Angeli*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 885 (1893); Atti accad. Lincei (Roma) [5] **2** I, 569 (1893) (siehe Anm. 6). — *J. de Girard* und *A. de Saporta*, Bull. soc. chim. France [3] **31**, 905 (1904). — *Dennstedt* und *Göhlich*, Chem.-Ztg. **21**,

In Publikation I bemerkte ich, daß es trotz eingehender Bearbeitung der Chemie von Hydrazin und Hydroxylamin an durchsichtigen kinetischen Untersuchungen auf diesem Gebiete mangle. Diese Bemerkung ist dahin richtigzustellen[10], daß eine Arbeit von *A. Berthoud* und *D. Porret*[11] vorliegt, in der die Umsetzung von Jod mit den beiden genannten „NH_2-Verbindungen" zeitlich verfolgt wurde. Die experimentellen Daten werden von den genannten Autoren zur Berechnung der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten nicht herangezogen, und da auch die von ihnen entwickelten Reaktionsmechanismen[12] den heutigen Anschauungen wohl kaum entsprechen, so seien die aus dem Zahlenmaterial sich ergebenden Geschwindigkeitsbeziehungen in den nachfolgenden Tabellen C (ad N_2H_4) und D (ad NH_2OH) zusammengefaßt und die Mechanismen abgeleitet, zu denen die experimentellen Ergebnisse führen.

Kinetik der Reaktion zwischen Hydrazin und Jod[13].

$$N_2H_5^+ + 2\,J_2 \rightarrow N_2 + 4\,J^- + 5\,H^+$$

$$a - \frac{x}{2} \quad b - x \quad \frac{x}{2}\,c + 4\,x\,h + \frac{5}{2}\,x$$

876 (1897). — *E. Francke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 4102 (1905). — *E. Rimini*, Atti accad. Lincei (Roma) [5] **14** I, 386 (1905). — *A. W. Browne*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1825 (1905). — *A. W. Browne* und *F. F. Shetterley*, l. c. — *J. Thiele*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2681 (1908). — *B. B. Dey* und *H. K. Sen*, Z. anorg. Chem. **71**, 236 (1911); **74**, 52 (1912). — *F. Sommer*, Z. anorg. Chem. **83**, 119 (1913); **86**, 71 (1914) (siehe Anm. 5). — *F. Sommer* und *H. Pincas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 259 (1916). — *A. W. Browne* und *O. R. Overman*, l. c. — *E. Oliveri-Mandala*, Gazz. chim. ital. **50** II, 81 (1920); **51** II, 201 (1921). — *R. E. Kirk* und *A. W. Browne*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 337 (1928). — *L. F. Audrieth*, J. Physic. Chem. **34**, 538 (1930). — *S. Tribalat*, Bull. soc. chim. France **1951**, 131. — *H. Holzapfel*, Wiss. Z. d. Univ. Leipzig **1951/52**, 30. — *L. Wolf* und *H. Holzapfel*, Angew. Chem. **62**, 88 (1950). — *A. A. Bothmer-By* und *L. Friedman*, J. Chem. Physics **20**, 459 (1952).

[10] Oxydation von Hydrazin durch Wasserstoffsuperoxyd, auf dessen Mechanismus ich in I hinwies, wird gemäß einer jüngst erschienenen Mitteilung (*P. Davies* und *W. C. E. Higginson*, siehe Anm. 20) auf Katalyse durch unvermeidlich spurenweise anwesende Metallionen zurückgeführt; diesfalls wäre der Mechanismus solcher Katalyse derselbe wie der bei Oxydation durch Sauerstoff; siehe I, S. 532.

[11] Helv. Chim. Acta **17**, 32 (1934).

[12] Gemäß der damals geläufigen Anschauungen führend über unterjodige Säure.

[13] Die Reaktion zwischen Hydrazin und Jod (in saurer und alkalischer Lösung) ist eine der wenigen Umsetzungen auf diesem Gebiete, die innerhalb des bisher untersuchten — weiten — Bereiches glatt und ausschließlich zu Stickstoff führen, so daß sich im Jodverbrauch eine quantitative Bestimmungsmethode für Hydrazin ergibt. *Th. Curtius* und *H. Schulz*, J.

Tabelle A[2].

NH_2 als Reduktans			
(a) $NH_2 \rightarrow NH_2^+ + e$		(d) $NH^+ + H_2O \rightarrow NHOH + H^+$	
(b) $NH_2^+ \rightarrow NH + H^+$		(e) $NHOH \rightarrow NOH + H^+ + e$	
(c) $NH \rightarrow NH^+ + e$			
$2\,((a) + (b) + (c) + (d))$			
$2\,NHOH \rightarrow$ $\rightarrow N_2 + 2\,H_2O$	$2\,((a) + (b) + (c) + (d) + (e))$ $2\,NOH \rightarrow OH \cdot N : N \cdot OH$ $\rightarrow (H_2N_2O_2)$ $\rightarrow N_2O + H_2O$	$2\,((a) + (b)) + (c) + (d) + (e))$ (f) $NOH + NH \rightarrow H \cdot N : N \cdot OH$ $H \cdot N : N \cdot OH \rightarrow N_2 + H_2O$	$3\,((a) + (b)) + (c) + (d) + (e) + (f))$ $H \cdot N : N \cdot OH + NH \rightarrow$ $\rightarrow H \cdot N : N \vdots N + H_2O$
$2\,NH_2 \rightarrow \underline{N_2} + 4\,H^+ + 4\,e$; (I α)	$2\,NH_2 + H_2O \rightarrow \underline{N_2O} + 6\,H^+ + 6\,e$; (I β)	$2\,NH_2 \rightarrow \underline{N_2} + 4\,H^+ + 4\,e$; (I α)	$3\,NH_2 \rightarrow \underline{HN_3} + 5\,H^+ + 5\,e$; (I γ)

NH_2 als Oxydans	NH_2 als Reduktans und als Oxydans		
$NH_2 + e \rightarrow NH_2^-$ $NH_2^- + H^+ \rightarrow NH_3$	$NH_2 \rightarrow NH_2^+ + e$ $NH_2 + e \rightarrow NH_2^-$		
	$2\,NH_2 \rightarrow NH_2^+ + NH_2^-$; (III)		
	4 (II) + (I α):	6 (II) + (I β):	5 (II) + (I γ):
$NH_2 + H^+ + e \rightarrow \underline{NH_3}$; (II)	$6\,NH_2 \rightarrow \underline{N_2} + 4\,NH_3$; (III α)	$8\,NH_2 + H_2O \rightarrow \underline{N_2O} + 6\,NH_3$; (III β)	$8\,NH_2 \rightarrow \underline{HN_3} + 5\,NH_3$; (III γ)

[2] Die Pfeile bedeuten hier wie im folgenden Reaktionsrichtung, ohne Rücksichtnahme auf etwaige Gleichgewichte.

Sind a, b, c, h die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von Hydraziniumchlorid (Hydrazin-Chlorhydrat), Jod, Kaliumjodid und Salzsäure, und ist x die dem Zeitpunkt t (Minuten) zugeordnete Menge (Mol/l) verbrauchten Jods, so vereinigt nachstehende Tabelle C die bezüglichen Daten[14]. Die Versuchstemperatur war 20° C.

Durchrechnung der *Berthoud*schen Daten gibt, wie Tabelle C erkennen läßt, bei Variation jeder der vier Reaktionskomponenten im Verhältnisse 1 : 4 durchaus befriedigende Konstanz von $\bar{k}$:

Tabelle B.

$$2\,HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

$$\left\{\begin{array}{ll} NO & \rightarrow NH_2^- + NO^+;\ NH_2^- + H^+ \rightarrow \underline{NH_3};\ NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2 \\ NO_2 & \rightarrow N:N\cdot O + H_2O;\ N:N\cdot O + \underline{NO} \rightarrow N:N\cdot O^- + NO^+ \\ N:N\cdot O & \rightarrow NH_2^+ (\equiv NH + H^+) + N:N\cdot O^-;\ N:N\cdot O^- + H^+ \rightarrow N:N\cdot OH \end{array}\right.$$

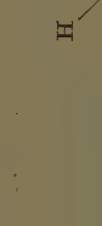
$$\underline{N_3H} + H_2O \quad (IV)$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$N:N\cdot OH \rightarrow H_2N\cdot N:N\cdot OH \qquad \underline{N_2} + NH_2^+ + OH^-$$

NH_2 +

$$\left\{\begin{array}{ll} NH & \rightarrow NH_2^- + NH^+;\ NH^+ + H_2O = NHOH + H^+;\ 2\,NHOH \rightarrow \underline{N_2} + 2\,H_2O \\ NHOH & \rightarrow NH_2^- + H^+ + NOH;\ 2\,NOH \rightarrow OH\cdot N:N\cdot OH \rightarrow (H_2N_2O_2) \rightarrow \underline{N_2O} + H_2O \\ OH & \rightarrow NH_2^+ + OH^- \end{array}\right.$$



prakt. Chem. [2] **42**, 539 (1890). — *R. Stollé*, ebenda [2] **66**, 332 (1902). — *E. Rupp*, ebenda [2] **67**, 140 (1903). — *E. Oliveri-Mandala*, Gazz. chim. ital. **51** II, 201 (1921). — *F. Sommer* und *H. Pincas*, l. c. — *W. C. Bray* und *E. J. Cuy*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 858 (1924). — *E. C. Gilbert*, ebenda **46**, 2648 (1924). — *I. M. Kolthoff*, ebenda **46**, 2009 (1924). — *E. Cattelain*, Bull. soc. chim. France **39**, 1279 (1926). — Die gleiche Reaktion kann auch zur alkalimetrischen Bestimmung von Jod dienen (*B. Stempel*, Z. anal. Chem. **141**, 100 (1954).

Tabelle C.

10^2				t'	10^2	10^5	10^2	10^3
a	b	c	h		x	$\frac{x}{t}$ bzw. $\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$\frac{(N_2H_5^+)[J_3^-]}{[H^+][J^-]^2}$ [15]	$\bar{k}$
3,30				10	0,082	8,20	5,7	1,43
1,65	0,5			20	0,090	4,50	3,15	1,43
0,82				42	0,090	2,15	1,55	1,40
	1,00	10,0		19	0,15	7,87	6,90	1,14
				49	0,35	6,67	4,75	1,40
	0,50			20	0,090	4,50	3,26	1,38
				45	0,175	3,40	2,51	1,36
				75	0,250	2,50	1,81	1,38
	0,25		25	20	0,042	2,10	1,65	1,28
				55	0,100	1,66	1,24	1,34
1,65		20,0		72	0,086	1,20	0,76	1,58
		10,0		20	0,090	4,50	3,14	1,43
	0,5	5,0		7	0,106	15,0	12,1	1,24
			50[16]	40	0,089	2,20	1,61	1,37
		10,0	25[16]	20	0,082	4,10	3,12	1,31
			12,5[16]	10	0,0705	7,05	5,65	1,26
							Mittel	1,36

$$\bar{k} = 1{,}36 \cdot 10^{-3}\ [(\text{Mol/l})^2; \text{Min.}^{-1}; 20^\circ\text{ C}],$$

definiert durch

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = 2\left(-\frac{d(N_2H_4)}{dt}\right) = \bar{k}\,\frac{(N_2H_5^+)[J_3^-]}{[H^+][J^-]^2};^{17,\,18}$$

[14] *A. Berthoud* und *D. Porret*, l. c. Tabellen 1 bis 6.

[15] Die Konzentrationen sind jeweils über das bezügliche Zeitintervall Δt bzw. t gemittelt.

[16] Zur Erzielung gleicher ionaler Konzentration durch NaCl-Zusatz auf Normalität 1,0 ergänzt.

[17] Die Differentialgleichung lautet demnach:

$$\frac{dx}{dt} = \bar{k}\,\frac{\left(a - \frac{x}{2}\right)(b-x)\,\varrho}{\left(h + \frac{5}{2}x\right)(c+2x)^2\,\sigma^2},$$

wo

$$\varrho = \frac{[J_3^-]}{(J_2)} = \frac{[J_3^-]}{b-x}, \qquad \sigma = \frac{[J^-]}{(J^-)} = \frac{[J^-]}{c+2x},$$

in Zusammenhalt mit

$$K_J = \frac{[J_2][J^-]}{[J_3^-]} = 1{,}19 \cdot 10^{-3}\ ^{19}$$

und unter Gleichsetzung

$$(N_2H_5^+) \doteq [N_2H_5^+]$$

wird

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = k\frac{[N_2H_5^+][J_2]}{[H^+][J^-]}\ ^{20}$$

mit

$$k = \frac{\bar{k}}{K_J} = \frac{1{,}36 \cdot 10^{-3}}{1{,}19\ 10^{-3}} = 1{,}14\ [(\text{Mol/l});\ \text{Min.}^{-1};\ 20°\ \text{C}].$$

---

gemittelt über den gesamten Reaktionsbereich;
integriert:

$$\frac{x(x+2p)}{2} + \frac{1}{a-b}\left\{(b^3 + b^2 p + bq + r)\ln\frac{b}{b-x} - \right.$$

$$\left. - (a^3 + a^2 p + aq + r)\ln\frac{a}{a-x}\right\} = k^* t; \qquad p = -\frac{2}{5}h + c;$$

$$q = \frac{c}{2}\left(\frac{4h}{5} + \frac{c}{2}\right); \qquad r = \frac{hc^2}{10}; \qquad k^* = \bar{k}\frac{1}{20}\frac{\varrho}{\sigma^2}.$$

[18] Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

[19] 20° C; siehe z. B. *R. Abegg*, Handbuch der anorganischen Chemie, „Jod", S. 440.

[20] Nach Absendung meines Manuskriptes ad Publikation I erschien eine Arbeit von *P. Davis* und *W. C. E. Higginson*, J. Chem. Soc. London **1953** (Juni), 1902, in der berichtet wird, daß „the results of *Berthoud* and *Porret* are not applicable under the conditions" der Arbeitsweise der genannten Autoren, die Kinetik der N_2H_4—J_2-Reaktion von *Mr. Marshall* in ihrem Laboratorium ermittelt worden ist. Ohne Veröffentlichung irgend welcher Versuchsdaten wird für vorgegebene H^+-Konzentration die Geschwindigkeitsformel

$$-2\frac{d[N_2H_5^+]^{**}}{dt} = -\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{k_3[N_2H_5^+][J_2]}{[J^-] + k_4^*}$$

angegeben, die bis auf die Konstante k_4, über deren Herkunft und Bedeutung nichts gesagt wird, mit der Beziehung übereinstimmt, die oben aus den *Berthout-Porret*schen Befunden abgeleitet ist, und zwar nicht nur formal, sondern praktisch auch numerisch; denn da $k_4 = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$ (Mol/l; 25° C), so verschwindet diese Konstante (falls sie zu Recht bestehen sollte*) neben den in Tabelle C (S. 446) verzeichneten Jodidkonzentrationen (Größenordnung 10^{-1} bzw. $5 \cdot 10^{-2}$), und da bei $[H^+] = 0{,}470$ für $k_3\ \left(= \frac{k}{[H^+]}\right)$ 2,33 (Min.$^{-1}$; 25° C) gefunden wurde, so ergibt sich $k = 2{,}33 \cdot 0{,}470 = 1{,}10$ (Mol/l; Min.$^{-1}$; 25° C), also völlig identisch mit obigem Zahlenwerte (1,14; siehe Tabelle C); immerhin darf die vorliegende Temperaturdifferenz von 5° nicht übersehen werden; diesbezüglich wird wohl die Verschiedenheit in der ionalen Konzentration in Berücksichtigung zu ziehen sein. In Anbetracht der bestehenden Übereinstimmung ist die Ablehnung

Da

$$\frac{[N_2H_5^+]}{[H^+]} = K_1\,[N_2H_4]^{21} \text{ und } \frac{[J_2]}{[J^-]} = K_2\,[J^+],$$

wird

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = \varkappa^*\,[N_2H_4]\,[J^+]$$

$\varkappa^* \doteq k K_1 K_2 = 1{,}14 \cdot 1{,}25 \cdot 10^8 \cdot K_2 = 1{,}43 \cdot 10^8 K_2$ [(Mol/l)$^{-1}$; Min.$^{-1}$; 20° C].

Mithin ist innerhalb des

Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Jod[22] unter Vorschaltung des Gleichgewichtes

$$N_2H_5^+ \rightleftharpoons N_2H_4 + H^+$$

geschwindigkeitbestimmend die Reaktion zwischen Hydrazinbase und Jodkation:

$$N_2H_4 + J^+ \rightarrow NH_2^+ + NH_2 + J \quad ^{23}$$

gefolgt von

$$J + NH_2 \rightarrow NH_2^+ + J^-$$

und weiterhin im Sinne der Tabelle A

$$2\,(NH_2^+ \rightarrow NH + H^+)$$

$$NH + J^+ \rightarrow NH^+ + J$$

} μ_1

---

der *Berthoud-Porret*schen Arbeit seitens der genannten Autoren nicht ganz verständlich.

* Bei $[J^-] = 0$ müßte der Nenner vielmehr offenbar $\sqrt{[J_2]}$ lauten; denn in Hinblick auf die Rolle von J^+ wäre dann $-\frac{d(J_2)}{dt} = \text{prop. } [N_2H_4]\sqrt{[J_2]}$; ob es experimentell möglich ist, $[J^-]$ dauernd auf ein hinreichend niedriges Niveau herabzudrücken, ist allerdings mehr als fraglich.

** Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf den in vielen Arbeiten wiederkehrenden fehlerhaften Brauch verweisen, in der links stehenden, im allgemeinen die Veränderung der *analytischen* Konzentration betreffenden $\frac{d}{dt}$-Ansetzung dieselbe Art der Klammerung zu verwenden wie in der rechts stehenden, die *tatsächlichen* Konzentrationen beinhaltenden Formulierung; so sollte es nicht, wie in der oben zitierten Publikation gedruckt ist, $\frac{d[N_2H_5^+]}{dt}$ heißen, sondern $\frac{d(N_2H_5^+)}{dt}$; der bezügliche Unterschied ist keinesfalls stets so geringfügig wie im vorliegenden Falle.

[21] $\frac{[N_2H_5^+][OH^-]}{[N_2H_4]} = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$ (20° C); $K_W^{20} = 0{,}68 \cdot 10^{-14}$; mithin $K_1 = 1{,}25 \cdot 10^8$ [*G. Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta **19**, 178 (1936)]. Siehe auch *Norio Yui*, Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokio) **20**, 256 (1941); Chem. Abstr. **35**, 4660 (1941).

[22] Siehe Anm. 13.

[23] Die geschwindigkeitbestimmende Reaktionslinie ist unterstrichen.

$$J + NH \rightarrow NH^+ + J^-$$

$$2\,(NH^+ + H_2O \rightarrow NHOH + H^+)$$

$$2\,NHOH \rightarrow \begin{matrix} OH & & OH \\ & \diagdown\,N{\cdot}N\,\diagup & \\ H & & H \end{matrix} \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

$$NHOH + J^+ \rightarrow NOH + J + H^+$$

$$J + NHOH \rightarrow NOH + J^- + H^+$$

$$2\,(NOH + NH \rightarrow H{\cdot}N{:}N{\cdot}OH)$$

$$2\,(H{\cdot}N{:}N{\cdot}OH \rightarrow N_2 + H_2O)$$

$$\mu_2\,(J_2 \rightleftharpoons J^+ + J^-)$$

$$\mu_1\,(N_2H_5^+ + 2\,J_2 \rightarrow N_2 + 4\,J^- + 5\,H^+)$$

$\mu_1 = 1$, bzw. 2; $\mu_2 = 2$ bzw. 4.

Da K_J von der ionalen Konzentration nur wenig abhängt[24] und nach bekannten Gesichtspunkten Ähnliches für K_1 gelten dürfte, so ist es wohl in erster Linie die — durchaus plausible — Abhängigkeit der „Gleichgewichtskonstante" K_2 von der ionalen Konzentration, der die gefundene Verlangsamung[25] der Reaktion bei Zusatz von Neutralsalz zuzuschreiben ist.

In ihrer weiteren Untersuchung, der

Kinetik der Reaktion zwischen Hydroxylamin und Jod[26]

in salzsaurer Lösung, hatten *Berthoud* und *Porret*[10] stillschweigend vorausgesetzt, daß diese Reaktion glatt nach Stöchiometrie

$$\underset{a-x}{2\,NH_2OH{\cdot}H^+} + \underset{b-x}{2\,J_2} \rightarrow \underset{\frac{x}{2}}{N_2O} + \underset{c+2x}{4\,J^-} + \underset{h+3x}{6\,H^+} + H_2O$$

erfolge[27]. Dies ist jedoch nicht unter allen Systembedingungen der Fall; wohl lassen sich Aciditätsverhältnisse finden, unter denen sich die genannte Umsetzung im Rahmen der vorhin gegebenen Stöchiometrie für exakte quantitative Bestimmung von Hydroxylamin eignet[28], ob aber unter den Arbeitsbedingungen, die bei obiger Untersuchung vorlagen, nicht auch Nebenreaktionen eintraten, kann durchaus nicht als ausgeschlossen gelten. Indessen, da die Kinetik nur innerhalb eines recht schmalen — anfänglichen — Bereiches des Reaktionsablaufes verfolgt wurde, mögen solche Nebenreaktionen die kinetischen Beziehun-

[24] *M. Davis* und *E. Gwynne*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2748 (1952).
[25] *A. Berthoud* und *D. Porret*, l. c., Tabelle 7.
[26] Siehe auch *A. K. Bhattacharya* und *N. R. Dahr*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 678 (1930); Z. anorg. Chem. **192**, 210 (1930).
[27] Siehe z. B. *W. C. Bray*, *M. E. Simpson* und *A. A. MacKenzie*, l. c.
[28] *G. S. Deshmukh* und *Krishma Kumari*, Z. anorg. Chem. **273**, 272 (1953).

gen kaum wesentlich beeinflußt haben. Unter dieser Voraussetzung seien die veröffentlichten experimentellen Daten[29], in ähnlicher Weise umgerechnet wie ad Tabelle C, in Tabelle D zusammengestellt.

Versucht man den gleichen Ansatz wie bei Hydrazin

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = \gamma_1 \frac{(NH_2OH \cdot H^+)[J_3^-]}{[H^+][J^-]^2},$$

so zeigt die vorletzte Kolumne (Tabelle D), daß γ_1 bei Variation von $[H^+]$ keineswegs konstant ist, sondern mit steigendem $[H^+]$ stark abnimmt, während $\gamma_1 [H^+] (= \gamma_2)$ (letzte Kolumne) bei entgegengesetztem Gange nur recht wenig variiert ($\gamma_{2\,\text{Mittel}} = 0{,}29 \cdot 10^{-5}$). Dies besagt, wie schon *Berthoud* und *Porret* bemerkt haben, daß hier die Reaktionsgeschwindigkeit *wesentlich dem Quadrate* der H^+-Ionkonzentration verkehrt proportional ist. Kommt weiterhin dem gelinden Anstieg von γ_2 tatsächliche Bedeutung zu, so liegt offenbar die Geschwindigkeitsbeziehung[31]

$$-\frac{d(NH_2OH \cdot H^+)}{dt} = -\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{[NH_2OH \cdot H^+][J_3^-]}{[H^+][J^-]^2}\left\{\bar{k}_1 + \frac{\bar{k}_2}{[H^+]}\right\}$$

vor, zwei Parallelwege, in ihrer Wirkungsweise je der ersten und der zweiten Potenz von $[H^+]$ verkehrt proportional. Zu Angabe der Zahlenwerte von $\bar{k}_1$ und $\bar{k}_2$ ist das Versuchsmaterial zu wenig ausgedehnt, doch so viel kann wohl festgestellt werden, daß ihr Betrag von der Größenordnung 10^{-6} ist [(Mol/l)^2 bzw. (Mol/l)^3; Min.$^{-1}$; 30°)].

In Zusammenhalt mit K_J wird

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{[NH_2OH \cdot H^+][J_2]}{[H^+][J^-]}\left\{k_1 + \frac{k_2}{[H^+]}\right\},$$

k_1 und k_2 von der Größenordnung 10^{-3} [(Mol/l) bzw. (Mol/l)^2; Min.$^{-1}$; 30° C].

Zur Deutung dieser Beziehung wird man kaum fehlgehen, neben der ersten auch eine zweite Dissoziation des Hydroxylammoniumions anzunehmen:

$$\Gamma_1; \quad NH_2OH \cdot H^+ \rightleftharpoons NH_2OH + H^+ \,[32]$$

$$\Gamma_2; \quad NH_2OH \rightleftharpoons NHOH^- + H^+.$$

---

[29] *A. Berthoud* und *D. Porret*, l. c., Tabellen 9 bis 13; die Versuchstemperatur war 30° C.

[30] Zur Erzielung gleicher ionaler Konzentration durch KCl-Zusatz auf Normalität 0,50 ergänzt.

[31] Unter gleichzeitigem Ersatz von $(NH_2OH \cdot H^+)$ durch $[NH_2OH \cdot H^+]$.

[32] $\Gamma_1 = 1{,}03 \cdot 10^{-6}$, ausgedrückt in Aktivitäten [*Hirusi Hagisawa*, Bull. Inst. Physic. Chem. Res. **20**, 251 (1941)]. Siehe auch *Husao Isikawa* und *Isao Aoki*, ebenda **19**, 136 (1940).

Tabelle D.

10^3					10^3	10^5		10^5	
a	b	c	h	t'	x	$\frac{x}{t}$ bzw. $\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$\frac{(NH_2OH)[J_3^-]}{[H^+][J^-]^3}$	γ_1	γ_2
10,0	0,40	4,0	10	12	0,070	5,87	2,58	2,27	0,24
5,0				25	0,077	2,88	1,32	2,18	
10	0,40			8	0,055	6,94	2,64	2,64	
				19	0,115	5,40	1,96	2,76	
	0,20			12	0,035	2,94	1,21	2,43	
				28	0,071	2,26	0,89	2,55	
	0,10			12	0,018	1,60	0,59	2,70	
				26	0,033	1,08	0,48	2,23	
	0,40	4,0		12	0,070	5,85	2,62	2,23	
		8,0		47	0,067	1,43	0,61	2,35	
		4,0	10^{30}	10	0,072	7,2	2,74	2,65	
							Mittel	2,45	
			20^{30}	41	0,084	2,05	1,27	1,61	0,32
			40^{30}	135	0,071	0,53	0,67	0,79	0,32

Dann wird, wie leicht ersichtlich,

$$-\frac{d(NH_2OH \cdot H^+)}{dt} = -\frac{d(J_2)}{dt} = [J^+]\{\varkappa_1 [NH_2OH] + \varkappa_2 [NHOH^-]\},$$

$$\varkappa_1 = \frac{k_1 K_2}{\Gamma_1}; \qquad \varkappa_2 = \frac{k_2 K_2}{\Gamma_1 \Gamma_2}.$$

Die beiden Reaktionswege, in die sich unter der genannten Voraussetzung der

Mechanismus der Reaktion zwischen Hydroxylamin (Hydroxylammoniumion) und Jod

zersplittert, und von denen der $\varkappa_2$-Weg in um so höherem Grade der vorherrschende ist, je geringer die $[H^+]$-Konzentration, würden somit in Verfolg der in Tabelle A [Reaktionslinien (I β)] angegebenen Details über die nachfolgenden Stufen führen, *mit den Umsetzungen zwischen Jodkation und der Hydroxylaminbase bzw. deren erster Dissoziationsstufe als geschwindigkeitbestimmenden Schritten:*

$$2\,(NH_2OH \cdot H^+ \rightleftharpoons NH_2OH + H^+)$$
$$NH_2OH + J^+ \rightarrow NH_2^+ + J + OH$$

$$2\,(NH_2OH \cdot H^+ \rightleftharpoons NHOH^- + 2\,H^+) \qquad J + NH_2OH \rightarrow NH_2^+ + J^- + OH$$
$$NHOH^- + J^+ \rightarrow NHOH + J \qquad 2\,(NH_2^+ \rightarrow NH + H^+)$$
$$J + NHOH^- \rightarrow NHOH + J^- \qquad 2\,(NH + OH \rightarrow NHOH)$$
$$NHOH + J^+ \rightarrow NOH + J + H^+$$
$$J + NHOH \rightarrow NOH + J^- + H^+$$
$$2\,NOH \rightarrow OH \cdot N : N \cdot OH$$
$$\rightarrow N_2O + H_2O$$
$$2\,(J_2 \rightleftharpoons J^+ + J^-)$$

$$2\,NH_2OH \cdot H^+ + 2\,J_2 \rightarrow N_2O + 4\,J^- + 6\,H^+ + H_2O.$$

Kurze Mitteilung über SF_4 und $S_2O_5F_2$.

Von

Werner Schmidt*.

(Eingelangt am 7. Januar 1954.)

Die vor einiger Zeit erfolgte Veröffentlichung von *E. Hayek* und *W. Koller*[1] über das „Pyrosulfurylfluorid" veranlaßt mich, im folgenden in kurzer Form über einige Arbeiten zu berichten, die ich unter anderem in den Jahren 1937/38 im Forschungsinstitut von *Otto Ruff* an der Technischen Hochschule Breslau durchführte. Eine Veröffentlichung der Arbeitsergebnisse durfte zu damaliger Zeit nicht erfolgen, so daß ich auch nicht mehr im Besitz irgendwelcher Unterlagen bin. Meinem hochverehrten Lehrer *Otto Ruff* möchte ich an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeiten meinen besten Dank aussprechen.

Über das Schwefeltetrafluorid SF_4 waren zu dieser Zeit aus demselben Institut schon zwei Arbeiten[2, 3] veröffentlicht worden. In beiden Fällen erfolgte die Darstellung des SF_4 nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$4\,CoF_3 + S = SF_4 + 4\,CoF_2$$

und führte zur gleichzeitigen Bildung von SF_6 (bis zu 6%) und niederer Schwefelfluoride, wie SF_2 und S_2F_2.

Ich setzte dagegen S_2Br_2 mit JF_5 in einer V 2 A-Stahlbombe um, und erhielt zunächst ein orangegelb gefärbtes Produkt, welches sich in

* Berlin-Lichterfelde-West, Holbeinstr. 54 e.

[1] Mh. Chem. **82**, 942 (1951).

[2] *J. Fischer* und *W. Jaenckner*, Angew. Chem. **42**, 810 (1929).

[3] Dissertation *W. Luchsinger*, T. H. Breslau (1936).

einer mit Kupferspänen gefüllten Kupferbombe vollkommen entfärben ließ. Dieses Produkt erwies sich durch Molgewichtsbestimmung mittels Gasdichtemessung und Analyse als reines Schwefeltetrafluorid. Zur Analyse wurde es mit Natronlauge hydrolysiert und nach Oxydation mit Perhydrol Sulfat und Fluor durch Fällung bestimmt. Dieses Verfahren führt nach meinen damaligen Feststellungen ausschließlich zur Bildung von Tetrafluorid.

Das zu dieser Zeit noch unbekannte Pyrosulfurylfluorid $S_2O_5F_2$ konnte ich durch Umsetzung von SO_3 mit JF_5 in einer V 2 A-Stahlbombe erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das $S_2O_5F_2$ ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck in einer Quarzapparatur abdestillieren. Durch Molgewichtsbestimmung und Analyse — nach erfolgter Hydrolyse mit Natronlauge — wurde das Vorliegen des gesuchten Fluorides $S_2O_5F_2$ sichergestellt. *Hayek* und *Koller*[1] stellten vor einiger Zeit, unabhängig davon, dieselbe Verbindung durch Umsetzung von SO_3 mit SbF_5 her.

Vor dieser zum Erfolg führenden Umsetzung hatte ich versucht, durch Fluorierung von $S_2O_5Cl_2$ mit JF_5 zum Ziel zu gelangen. Unter den damals gewählten Reaktionsbedingungen erhielt ich das gewünschte Fluorid nicht. Es war offenbar eine Spaltung des $S_2O_5Cl_2$-Moleküls und die Bildung eines Gemisches von SO_2F_2 und SO_2ClF eingetreten.

Zur Chemie von Polyhalocylohexanen. Mitteilung XXXI[1]: 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (lep4ep) und 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (lep2ep4e5e).

Von

Randolph Riemschneider und **Dietmar Lamparsky.**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2].

(Eingelangt am 18. Februar 1954.)

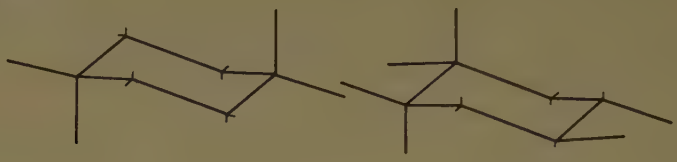
Es werden die Konstitution und die Konfiguration des Tetrachlorcyclohexans vom Schmp. 125 bis 126° und des Hexachlorcyclohexans vom Schmp. 109 bis 110° bestimmt.

Auf Grund des uns zur Zeit vorliegenden Versuchsmaterials befinden sich die Chloratome des bei 125 bis 126° schmelzenden Tetrachlorcyclohexans (I) in 1,1,4,4-Stellung. Das Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109

[1] Mitt. XXX: Österr. Chem.-Ztg. **55**, 102 (1954).

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Dozent Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

bis 110° (II) konnte als ein Stereoisomeres der 1,1,2,2,4,5-Reihe identifiziert werden. I hat die Konfiguration 1ep4ep, II die Konfiguration 1ep2ep4e5e.



I: 1ep4ep. II: 1ep2ep4e5e.

Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (I) haben wir nicht nur aus Chlorierungsprodukten des Cyclohexans abtrennen[3], sondern auch durch Chlorierung von 1,1-Dichlor-cyclohexan herstellen können. I erhielten wir jedoch *nicht* bei der Chlorierung von cis-1,2-, trans-1,2-Dichlor-cyclohexan oder 1,1,2-Trichlor-cyclohexan. Die Weiterchlorierung von I führte im Gegensatz zu früheren Versuchen zum α-1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 146° (IV der Konfiguration 1ep2e4ep5e). Auf Grund dieser Versuche und der Tatsache, daß I das Dipolmoment Null hat[4], kann I nur das *1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan* der Konfiguration 1ep4ep sein.

Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (II) entsteht[5] bei der Chlorierung von α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° (V der Konfiguration 1e2e4p5p) und geht bei der Weiterchlorierung in das Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 119 bis 120°[5] (III) über. Die Konstitution und Konfiguration von II ließ sich durch sein Verhalten gegenüber Zinkstaub und Identifizierung der durch partielle Halogenabspaltung entstandenen Chlorverbindungen ermitteln: Durch Kochen von II mit Zinkstaub in Alkoholen unter geeigneten Bedingungen gelang es, sowohl *zwei* wie auch *vier* Chloratome abzuspalten. Durch einstündiges Kochen von II mit Zinkstaub in Methanol erhielten wir in 90% Ausbeute *1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)* vom Schmp. 107 bis 108° (VI), das beim Kochen mit Zinkstaub in Äthanol (Erhöhung der Reaktionstemperatur) in das ölige *1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4)* (VII) übergeht. VII läßt sich durch Chlorierung wieder in VI, nicht aber in II überführen. Bei der Bromierung von VII resultiert *4,5-Dibrom-1,2-dichlor-cyclohexen-(1)* vom Schmp. 103 bis 105° (VIII).

Auf Grund dieser Versuche ist II das *1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan* der Konfiguration 1ep2ep4e5e.

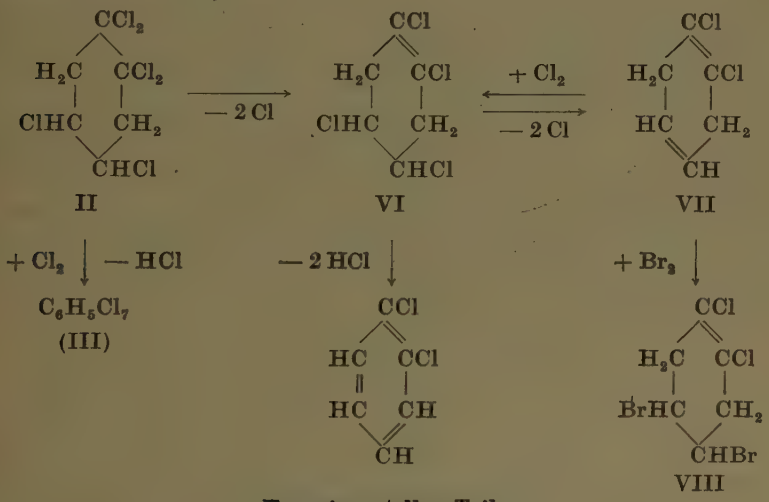
---

[3] Mitt. XI: Angew. Chem. **64**, 30 (1952); vgl. auch Mitt. V, Z. Naturforsch. **6 b**, 412 (1951).

[4] Mitt. XVI: Mh. Chem. **83**, 1281 (1952).

[5] Mitt. II: Z. Naturforsch. **5 b**, 249 (1950).

Zur Identifizierung der durch partielle Halogenabspaltung aus II erhaltenen Verbindungen wurde das Verhalten von VI gegenüber Halogen, Oxydationsmitteln und Alkali untersucht. Die Inaktivität von VI gegenüber Halogen und Oxydationsmitteln (Nichtoxydierbarkeit zu chlorhaltigen Adipinsäuren) spricht für die Identität von VI mit dem 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1) [und nicht 4,4,5,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)]. In Übereinstimmung damit steht, daß aus VI bei der Behandlung mit alkohol. Alkali o-Dichlorbenzol entsteht, das durch Überführung in das 1-Nitro-3,4-dichlorbenzol vom Schmp. 43° (IX) identifiziert wurde. IX gibt keine Schmelzpunktsdepression mit einem auf anderem Wege hergestellten IX-Präparat. — Diese Versuche beweisen gleichzeitig, daß VII das 1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) und VIII das 4,5-Dibrom-1,2-dichlor-cyclohexen-(1) ist:



Experimenteller Teil:

1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (I) aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten[3].

Sobald sich bei der Chlorierung von Cyclohexan unter den in Mitt. XI[3] und XII[6] angegebenen Bedingungen (die Temp. im Reaktionsgefäß kann durch Außenkühlung mit fließendem Wasser auch zwischen 18 und 23° gehalten werden) die täglich abgeschiedene Menge von V-Rohprodukt stark verringert, wird die Chlorierung unterbrochen. Aus dem von V befreiten Öl werden bei 0,5 mm die leichter siedenden Anteile (3 Fraktionen 65 bis 75°, 75 bis 85°, 85 bis 95°) abdestilliert. Die 1. Fraktion ist bereits während der Destillation von Kristallen (I-Rohprodukt) durchsetzt. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank scheiden sich aus allen 3 Fraktionen Kristalle (I) ab. Sie werden abgesaugt, die Öle vereinigt und erneut destilliert. Es läßt sich so nochmals I-Rohprodukt gewinnen. Wir erhielten zwischen 40 bis

[6] Mitt. XII: Ann. Chem. **576**, 100 (1952).

60 g I-Rohprodukt aus 1000 g Cyclohexan. Nach mehrmaligem fraktioniertem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das reine I bei 125 bis 126°.

$I = C_6H_8Cl_4$ (222). Ber. C 32,4, H 3,60, Cl 64,0.
Gef. C 32,6, H 3,64, Cl 63,8.

1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (II) aus α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (V).

Die Herstellung von II wurde gegenüber den eigenen Angaben aus dem Jahre 1950[5] verbessert: In einem 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Rückflußkühler ($CaCl_2$-Rohr und Gasableitung), werden 120 g V (gewonnen durch Chlorierung von Cyclohexan[6]) in Anteilen von je 10 g unter Außenkühlung mit fließendem Wasser und Belichtung mit einer in nächster Nähe aufgestellten 200-W-Lampe (oder UV-Lampe) chloriert. Die Chlorierung verläuft am schnellsten im Sonnenlicht.

Bei jedem der 12 Ansätze werden 10 g V in 80 ml CCl_4 suspendiert. Anschließend wird unter kräftigem Rühren für 20 Min. ein nicht zu langsamer Chlorstrom in die Suspension eingeleitet. Nach dieser Zeit beginnt zumeist die eigentliche Reaktion, erkenntlich an einem Aufperlen des Kolbeninhaltes. Der Chlorstrom wird abgestellt, das kräftige Rühren jedoch noch 20 bis 30 Min. fortgesetzt. Die Reaktion wird unterbrochen, wenn die anfängliche Suspension in eine klare Lösung übergegangen ist (meist noch gelb gefärbt durch gelöstes Chlor).

Nach beendeter Chlorierung wird zunächst Luft zur Entfernung gelöster Gase durch die Lösung gesaugt. Dann wird von je 3 Ansätzen die Lösung zusammengefaßt und das Lösungsmittel im Vak. bei 23 bis 26° entfernt. Die zurückbleibenden Öle (41,5 g; 40,5 g; 40,5 g; 39,3 g) wurden vereinigt und bei 1,5 mm fraktioniert destilliert:

1. Fraktion:	120	bis	125°,	13,0 g,
2. „	125	„	134°,	74,0 g,
3. „	134	„	138°,	29,0 g,
4. „	138	„	143°,	23,0 g,
Rückstand:				13,0 g.

Alle Fraktionen werden mit etwa dem gleichen Volumen Methanol versetzt und im Kühlschrank längere Zeit aufbewahrt. Nach ein- bis mehrtägigem Stehen scheidet sich in der 2. Fraktion die Hauptmenge des II-Rohproduktes mit einem Schmelzbereich von 95 bis 105° aus, geringere Mengen können im gleichen Zeitraume auch aus der 3. Fraktion isoliert werden. Aus der 1. Fraktion kann sich eventuell noch etwas unverändertes V abscheiden. Nach 1 Woche wurden so insgesamt 7,6 g II-Rohprodukt gewonnen, zu denen im Verlaufe von etwa 2 Monaten weiteren Stehens im Kühlschrank noch einmal 2,5 g hinzukamen. Die Gesamtausbeute betrug also 10,1 g = = 6,3% d. Th. Der Schmp. lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 109 bis 110°.

$II = C_6H_6Cl_6$ (290,9). Ber. C 24,8, H 2,08, Cl 73,1.
Gef. C 25,1, H 2,40, Cl 72,6.

Über die Struktur der künstlichen Harze.

1. Kurze Mitteilung: Über die Spaltung von Dioxydibenzyläther- und Dioxydibenzylaminketten.

Von

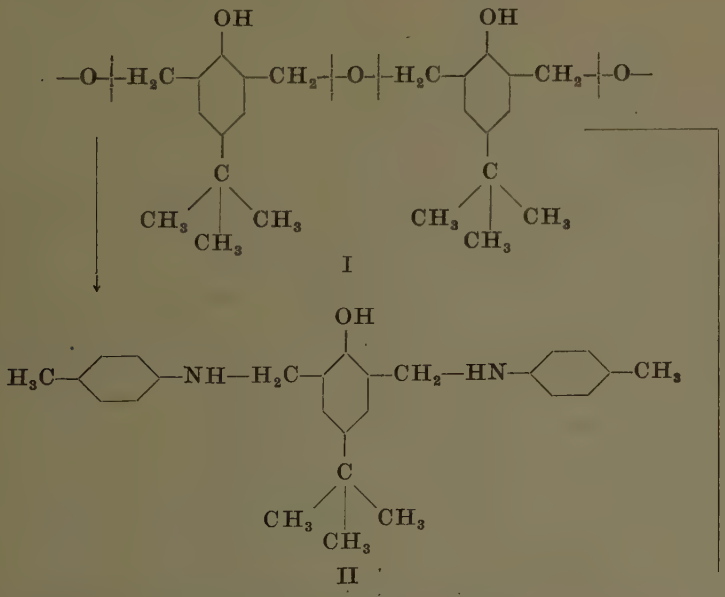
G. Zigeuner und H. Weichsel.

Aus dem Institut für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 1. Februar 1954.)

Bei der Härtung von Phenolmonoalkoholen entstehen in der Primärstufe Dioxydibenzyläther; analog werden Phenoldialkohole in Ketten umgewandelt, in welchen die Phenolkerne durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind[1]. Diese Produkte werden, wie unsere Versuche zeigen, durch aromatische Amine bzw. deren Hydrochloride glatt in die entsprechenden N-Oxybenzylamine gespalten. So entsteht bei Einwirkung von p-Toluidin auf das Dimethylenätherkettenprodukt I, welches bei Härtung des p-tert. Butylphenoldialkohols bei 155° gebildet wird, das 2,6-Bis-(p-toluidinomethyl)-4-tert. butylphenol (II).

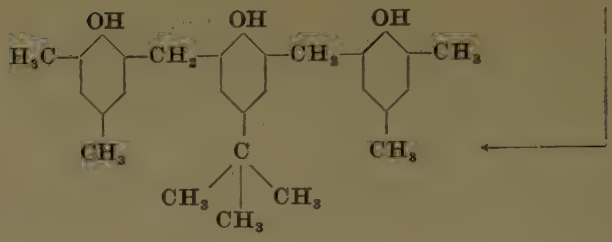
Das erwähnte Härtungsprodukt I wird weiters durch 2,4-Dimethylphenol bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid zum 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-4-tert. butylphenol (III) umgesetzt.



I

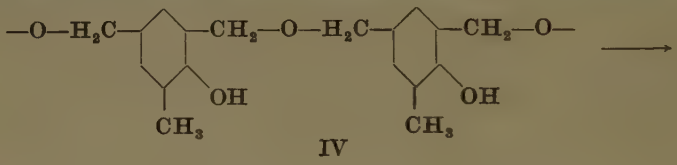
II

[1] Vgl. *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Österr. Chem.-Ztg. 47, 151 (1944).

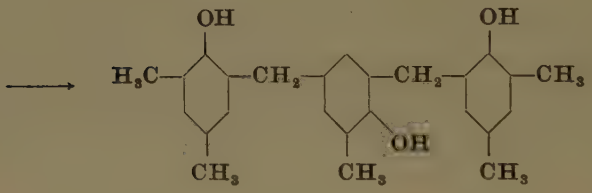


III

Das Ätherkettenprodukt IV, welches beim Erhitzen des o-Kresoldialkohols auf 150° entsteht, wird unter denselben Bedingungen in das 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-6-methylphenol (V) übergeführt.



IV



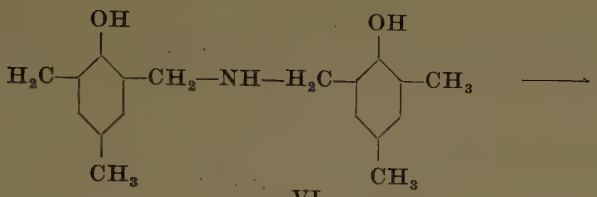
V

Die Dreikernverbindungen III und V konnten auch durch Umsetzung der entsprechenden Phenoldialkohole mit 2,4-Dimethylphenol und Phosphoroxychlorid gewonnen werden.

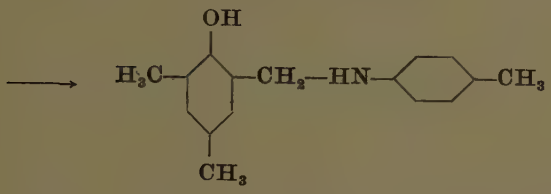
Analog den eben beschriebenen Härtungsprodukten verhält sich der 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzyläther gegenüber aromatischen Aminen bzw. 2,4-Dimethylphenol und Phosphoroxychlorid.

Die Härtung von Phenolen mit Hexamethylentetramin führt zu Verbindungen, in welchen die Phenolkerne durch Dimethylenamin- bzw. Trimethylenaminbrücken verknüpft sind[2]. Diese Verbindungen werden, wie wir zeigen konnten, durch Einwirkung von aromatischen Aminen in die entsprechenden N-Oxybenzylanilide übergeführt. So geht das bei Kondensation von 2,4-Dimethylphenol mit Hexamethylentetramin sich bildende 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamin (VI) beim Erhitzen mit p-Toluidin in das N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-p-toluidid (VII) über.

[2] *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. 79, 26 (1948). — *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. 80, 160 (1949). — *K. Hultzsch*, Chem. Ber. 82, 16 (1949). — *G. Zigeuner* und *Th. Völker*, Mh. Chem. 83, 100 (1952).

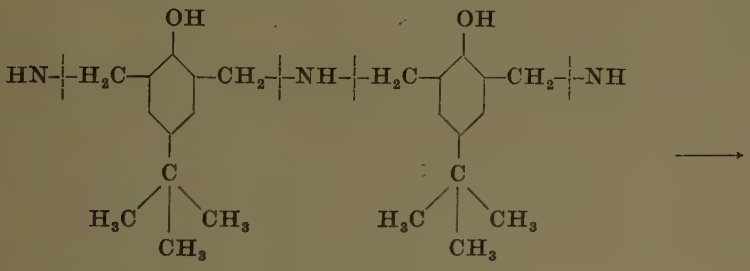


VI

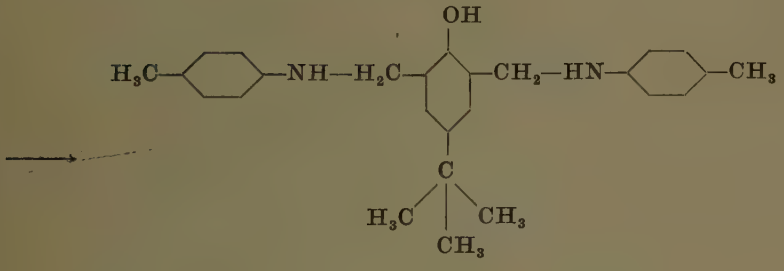


VII

Ebenso wird das bei der Härtung des p-tert. Butylphenols mit Hexamethylentetramin entstehende Mehrkernprodukt VIII durch p-Toluidin zum 2,6-Bis-(p-toluidinomethyl)-4-tert. butylphenol (II) gekrackt.



VIII



II

In Fortführung dieser Arbeiten sollen Phenol-Formaldehyd- und Phenol-Hexa-Kondensate, welche unter technischen Bedingungen gewonnen wurden und Dimethylenäther- bzw. Di- und Trimethylenaminbrücken enthalten, der Krackung durch 2,4-Dimethylphenol und Phos-

phoroxychlorid bzw. durch aromatische Amine unterworfen werden. Es dürfte möglich sein, auf diesem Weg einen Einblick in die Struktur der erwähnten Kondensate zu erhalten.

ζ- und η-1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Hans Reutler und Fritz Semmler[1].

(Eingelangt am 11. März 1954.)

Der räumliche Bau von ζ- und η-1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 154° und 101° sowie anderer $C_6H_5Cl_7$-Isomerer ist von *Riemschneider*, *Korl* und *Bös*[2] mittels relativer Konfigurationsbestimmung bestimmt worden, indem die genannten Autoren feststellten, aus welchen Stereoisomeren des 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans ζ- und η-$C_6H_5Cl_7$ bei der Chlorierung entstehen und in welche Oktachlor- bzw. Enneachlor-cyclohexane, $C_6H_4Cl_8$ bzw. $C_6H_3Cl_9$, sie bei der Weiterchlorierung übergehen. ζ-$C_6H_5Cl_7$ hat darnach die Konfiguration *ep.e.e.p.e.e*[2], η-$C_6H_5Cl_7$ die Konfiguration *ep.e.p.e.e.p*[2].

Da dielektrische Messungen zur Bestimmung der Konfiguration von halogenierten Cyclohexanen von zahlreichen Untersuchern[3, 4] mit Erfolg verwendet und die Dipolmomente von ζ- und η-$C_6H_5Cl_7$ noch nicht bestimmt worden sind, haben wir entsprechende Versuche mit ζ- und η-$C_6H_5Cl_7$ angestellt.

ζ- und η-$C_6H_5Cl_7$ stellten wir nach Angaben von *Riemschneider* und Mitarbeitern[2, 5] durch Chlorierung von ε-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan her. Wir fanden für ζ-$C_6H_5Cl_7$ vom Schmp. 153 bis 154° das Dipolmoment 1,2 D, für η-$C_6H_5Cl_7$ vom Schmp. 100° das Moment 0,7 D, gemessen in Benzol bei 24 bis 25° nach einer Methode, wie sie von *Hettand*[3] beschrieben worden ist (Apparatur von *R. G. Schneider*[6]).

Nach diesen Messungen ist für ζ-$C_6H_5Cl_7$ die Konfiguration *ep.e.e.p.e.e*, für η-$C_6H_5Cl_7$ die Konfiguration *ep.e.p.e.e.p* in Betracht zu ziehen. Für die erstere berechneten wir das Dipolmoment 1,4 D,

[1] Anschrift: *F. Semmler*, Rostock, Binderstr. 10.

[2] *R. Riemschneider*, *H. Korl* und *R. Bös*, Ann. Chem. **580**, 191 (1953); Angew. Chem. **64**, 597 (1952).

[3] *E. Hettand*, Acta Chem. Scand. **2**, 679 (1948).

[4] *K. K. Jatkar*, und *S. B. Kulkarni*, J. Indian Chem. Soc. **27**, 273 (1950). — *Y. Morino*, Bot. Kag. **15**, 182 (1951). — *R. Riemschneider* und *A. Brand*, Mh. Chem. **84**, 1240 (1953); **83**, 1281 (1952).

[5] *R. Riemschneider*, Mitt. XIII (Manuskript 1951).

[6] *R. G. Schneider* und *H. Heuer*, Z. Naturforsch. **8 b**, 695 (1953).

für die letztere das Moment 0,8 D. Unsere Ergebnisse stehen im Einklang mit der vor einigen Jahren von *Riemschneider*[2] durchgeführten relativen Konfigurationsbestimmung von ζ- und η-$C_6H_5Cl_7$.

Wir danken Herrn Dr. *R. G. Schneider*, Hamburg, für seine Unterstützung bei der Durchführung der dielektrischen Messungen.

Eine Röntgenkleinwinkelinterferenz bei renaturiertem Seidengel.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein und **A. Sekora.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Eine etwa 3%ige nach *Coleman* und *Howitt*[1] hergestellte wäßrige Lösung von renaturiertem Seidenfibroin (aus Kokonfäden von Bombyx mori) wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum auf 20 Gewichtsprozent eingedunstet. In der erhaltenen klaren, ziemlich viskosen Lösung entstand innerhalb von mehreren Tagen eine Trübung und erfolgte Erstarrung zu gallertiger Konsistenz. Durch nachfolgende Austrocknung entstand daraus ein hornartiger fester Körper. Die röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Stadien des Seidenfibroins von der 20%igen Lösung bis zum harten festen Körper führte zu teilweise überraschenden Feststellungen, über die hier kurz berichtet sei.

Von der klaren 20%igen Lösung erhält man ein Röntgenbild mit diffuser Kleinwinkelstreuung (Abb. 1). Der Versuch, das Diagramm als eine Lösung von verknäuelten Fadenmolekülen — im Sinne der Vorstellungen von *Signer*[2] über die Seidenlösung — auszuwerten, scheiterte, da der Auslauf der Streukurve, der bei Fadenmolekülen gemäß $\frac{1}{\delta}$ erfolgen müßte[3], nach einer zwischen 3 und 4 liegenden negativen Potenz von δ abklingt (Abb. 1, Kurve *2*).

Dieser Befund ist kaum anders als durch Annahme mehr globularer

---

[1] *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1946).

[2] *R. Signer* und *G. Glanzmann*, J. Makromol. Chem. **5**, Nr. 3 (1951).

[3] *O. Kratky* und *G. Porod*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949). — *G. Porod*, J. Polymer Sci. **10**, 157 (1953).

Teilchen deutbar. Trotzdem die Streuung bis zu einem *Bragg*schen Wert von 1500 Å verfolgt wurde (Abb. 1, Kurve *1*)[4], konnte noch kein Umbiegen gegen die Horizontale beobachtet werden, so daß diese mehr globularen Partikel offenbar sehr groß sein müssen. Die Instabilität des Gels ließe es ohne weiteres verstehen, daß globulare Moleküle vom Molekulargewicht etwa 33000, wie sie *Coleman* und *Howitt* in der verdünnten Lösung annehmen, in dem eingedickten Gel zu wesentlich größeren Gebilden aggregiert sind.

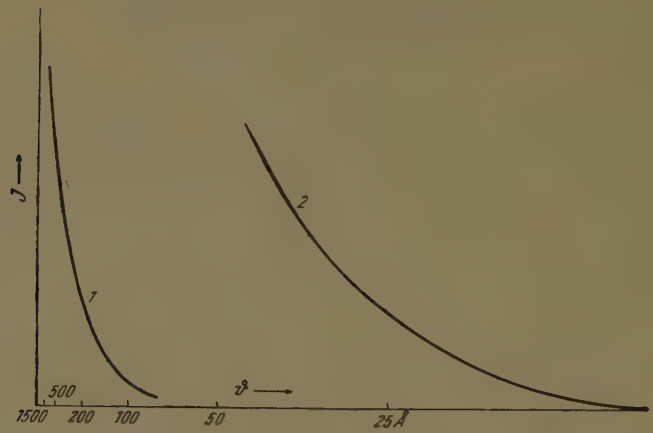


Abb. 1. Monochromatische Streukurve von klarer 20%iger Seidenlösung. Kurve *1*: Innerer Bereich, vermessen bis 1500 Å. Kurve *2*: Auslauf. Ordinaten in willkürlichen Einheiten.

Das trüb gewordene Gel zeigt qualitativ keine entscheidenden Unterschiede gegenüber der klaren Lösung. Beim Austrocknen nimmt die diffuse Kleinwinkelstreuung zunächst an Intensität sehr zu und im weiteren Verlaufe können, gleichzeitig mit der Wiederabnahme dieser Intensität, zwei typische Veränderungen im Röntgenbild beobachtet werden.

Im Weitwinkelgebiet entsteht das Diagramm von Seide I[5] in sehr guter Ausprägung, während sich im Kleinwinkelgebiet eine Interferenz in Form einer sehr deutlichen Inflexion zeigt. Sie wandert mit abnehmender Trocknung etwas nach außen. So weit unsere Beobachtungen reichen, durchläuft ie dabei das Intervall von etwa 100 Å beim ersten Auftreten

[4] Die einwandfreie Vermessung bis zu entsprechend kleinen Winkeln war durch Verwendung der von dem einen von uns kürzlich entwickelten Röntgen-Kleinwinkelanordnung möglich. Vgl. *O. Kratky*, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954).

[5] *O. Kratky, E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature **165**, 319 (1950).

bis etwa 50 Å an manchen vollständig getrockneten Gelen. Im hochgequollenen Gel ist sie sehr scharf und wird bei Verschiebung zu größeren Winkeln mehr diffus. Abb. 2 zeigt eine der Schwärzungskurven des trockenen Gels.

Der innerste Reflex im Weitwinkeldiagramm ist breit, die äußeren sind wesentlich schärfer, wie das auch sonst bei Seide I von uns gefunden wurde. Eine vergleichende Betrachtung mit dem sehr ähnlichen Diagramm von Seide II und dem dort bestehenden Zusammenhang mit der äußeren Dimension der kristallinen Bereiche führt zur Auffassung, daß auch bei Seide I die übermolekularen Aggregate eine sehr anisotrope, wahrscheinlich blättchenförmige Gestalt haben, deren kleinste Dimension in der Gegend von 50 Å liegen könnte und deren größte sicher weit darüber liegt. Wir kommen so recht zwanglos zur Vorstellung eines „Lamellenpaketes", wobei der Mittelpunktsabstand benachbarter Lamellen, der sich in der Inflexion zu erkennen gibt, mit zunehmender Trocknung abnimmt.

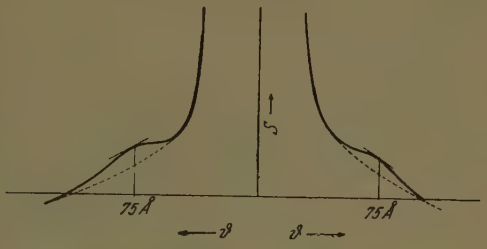


Abb. 2. Streukurve des eingetrockneten Seidengels.

Eine auf Grundlage dieser Vorstellung versuchsweise durchgeführte Auswertung erforderte die Multiplikation der Kleinwinkelstreukurve mit δ^2 zur Elimination des *Lorentz*-Faktors der Lamellenfläche[6]. Die resultierenden Maxima geben dann den Mittelpunktsabstand der Lamellen, der mit dem angegebenen *Bragg*schen Wert der Inflexionspunkte praktisch übereinstimmt. Die mittlere relative Schwankung des Mittelpunktsabstandes kann nicht allzu groß sein und eine rohe Schätzung aus der Gestalt des Gitterfaktors führt auf etwa 0,4 bis 0,5.

Natürlich handelte es sich hier zunächst nur um einen Deutungsversuch, der weiter überprüft wird.

Durch diese Experimente ist neuerlich gezeigt, daß die mit Cupriäthylendiamin wieder in Lösung gebrachte Seide der nativen weitgehend entspricht: auch diese gibt bei Eintrocknung der nativen Spinndrüse das gleiche Weitwinkeldiagramm von Seide I, wie es nun aus dem renaturiertem Gel erhalten wurde.

Es sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, daß der vermutliche Wert der Lamellendicke von etwa 50 Å bemerkenswert gut mit der

---

[6] *G. Porod*, Acta Physica Austriaca **3**, 66 (1949). — *H. Janeschitz-Kriegl, O. Kratky* und *G. Porod*, Z. Elektrochem. **56**, 146 (1952).

Micelldicke übereinstimmt, wie wir sie aus dem Blockierungseffekt der Tyrosindissoziation bei Seidenfilmen berechnet haben[7].

Auffallend gut ist auch die Übereinstimmung dieses Dickenwertes mit der Grundperiode der in der nativen Seide vorkommenden wachsartigen Substanz, die wir einerseits durch Laugenbehandlung an frischen Filmen zur Kristallisation bringen konnten (orientierte Einlagerung in das micellare System der Seide), anderseits extrahierten und in Substanz untersuchten[8]. Der Gedanke, daß diese Fettsäuremoleküle, deren Zusammenhang mit der Eiweißpolymerisation in anderen Fällen erwiesen ist[9], gewissermaßen ein „Maßband" für die Dicke der Lamellen (und damit für die eine Dimension auch der globularen Teilchen) darstellt, ist zweifellos wert, weiter verfolgt zu werden.

Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isotopentrennung auf chemischem Wege.

(Kurze Mitteilung.)

Von

G. Wagner und A. Pelz,

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien,

und

M. J. Higatsberger,

I. Physikalisches Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Lange Zeit hindurch war das Problem der Isotopentrennung zunächst ausschließlich eine Domäne der Experimentalphysik. Doch zeigten schon 1935 *Urey* und Mitarbeiter in einer theoretischen Arbeit[1], daß — insbesondere bei den leichteren Elementen — eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses mit Hilfe chemischer Austauschreaktionen möglich sein muß. Es gelang ihnen ferner, auf Grund thermodynamischer Über-

[7] *E. Schauenstein, O. Kratky* und *O. Gold*, Melliand Textilber., im Druck.

[8] *O. Kratky, E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature **165**, 527 (1950); **170**, 796 (1952). — *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Faraday Soc. Discussion Nr. 11, 171 (1951).

[9] *E. Müller*, Zbl. allg. Pathol. pathol. Anatom. **85**, 300 (1949).

[1] *H. C. Urey* und *L. J. Greiff*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 321 (1935); Zusammenfassung der älteren Literatur: *W. Walcher*, Ergebn. d. exakt. Nat. XVIII, S. 197—206 (1939).

legungen die zu erwartenden Trennfaktoren näherungsweise vorauszuberechnen. Der Trennfaktor q ist definiert durch:

$$q = \frac{(l:s)_{\text{vor}}}{(l:s)_{\text{nach}}}.$$

Hierbei bedeutet $(l:s)_{\text{vor}}$ das Verhältnis des leichten zum schweren Isotop vor der Reaktion, $(l:s)_{\text{nach}}$ das Verhältnis nach der Reaktion.

Die Möglichkeit der Isotopenverschiebung durch chemische Reaktionen beruht auf folgendem Umstand: Das leichtere Isotop L eines beliebigen Elements sei an X gebunden und diese Verbindung LX reagiere mit einem Körper AY reversibel im Sinne der Gleichung: $LX + AY \rightleftarrows LY + AX$. Analog wird auch das schwerere Isotop S reagieren, nämlich $SX + AY \rightleftarrows SY + AX$. Die Gleichgewichtskonstanten dieser beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen sind aber nicht genau gleich groß, das heißt, eines der beiden Isotopen wird sich bevorzugt mit Y verbinden und so eine Anreicherung erfahren.

Die Verfasser der vorliegenden Arbeit haben eine derartige Austauschreaktionsfolge durch wiederholte Ausfällung *erstmalig* am Element Lithium ausgeführt. Lithiumchlorid wurde aus konzentrierter Lösung mit Hilfe eines Gemisches ebenfalls konzentrierter Lösungen von Natrium- und Ammoniumkarbonat teilweise als Lithiumkarbonat ausgefällt. Die Austauschreaktion lautet demnach schematisch:

$$x \cdot {}_6Li^+ + y \cdot {}_7Li^+ + CO_3^= \rightleftarrows Li_2CO_3 + m \cdot {}_6Li^+ + n \cdot {}_7Li^+,$$

wobei

$$x : y \neq m : n$$

ist. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sich diese Reaktion ausschließlich zwischen Ionen abspielt. Das erhaltene Lithiumkarbonat wurde mittels Salzsäure wieder ins Chlorid übergeführt, dieses abermals als Karbonat gefällt usw. Nach vielfacher Wiederholung dieser Reaktionsfolge wurden schließlich 0,819 g Li_2CO_3 erhalten.

Dieses wurde zwecks Gewinnung einer geeigneten Emissionssubstanz in das Doppelsilikat $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ übergeführt[2] und massenspektrometrisch mit einem 15°-magnetischen Sektorfeld-Instrument auf seine Isotopenzusammensetzung untersucht; sodann mit einer Lithiumprobe verglichen, die vor Beginn der Fällungen beiseite gelegt wurde. Die Ionenerzeugung erfolgte thermisch in einer Heizwendel aus Wolfram.

Für das Ausgangsmaterial wurde ein Verhältnis, korrigiert[3] durch Multiplikation mit $\sqrt{7/6}$, von

$${}_6Li : {}_7Li = 1 : 12{,}48 \pm 0{,}04$$

(Mittel aus 24 Messungen) gefunden, was einer Zusammensetzung aus

[2] Nach *J. P. Blewett* und *E. J. Jones*, Physic. Rev. **50**, 464 (1936).

[3] *H. Hintenberger*, Naturwiss. **34**, 52 (1947).

$_6Li = 7{,}4_2\%$ und $_7Li = 92{,}5_8\%$ entspricht. Wenn man (bezogen auf $_{16}O = 16{,}000000$) für $_6Li$ eine Massenzahl 6,016952 und für $_7Li$-7,018203 einsetzt, ergibt sich für das Ausgangslithium das (physikalische) Atomgewicht 6,9438 $\pm$ 0,0018.

Das Endprodukt zeigte hingegen das Verhältnis

$$_6Li : {}_7Li = 1 : 14{,}03 \pm 0{,}12$$

(Mittel aus 13 Messungen). Demnach war seine Zusammensetzung: $_6Li = 6{,}6_5\%$ und $_7Li = 93{,}3_5\%$, was einem (physikalischen) Atomgewicht von 6,9514 $\pm$ 0,0055 entspricht.

Bei den Fällungsreaktionen wurde also das *schwere* Isotop $_7Li$ im *Niederschlag angereichert*. Da prinzipiell ähnliche Fällungsreaktionen wohl auch in der Natur vorkommen dürften, besteht Grund zur Annahme, daß das „natürlich vorgegebene" Mischungsverhältnis isotoper Atomarten nicht allgemein als Konstante angesehen werden darf.

Der Trenneffekt als Folge chemischer Reaktionen kann — was auch die vorliegende Arbeit beweist — sehr klein sein, darf aber vom Standpunkt der exakten Wissenschaft keinesfalls übersehen werden. Vielmehr muß er stets in Erwägung gezogen werden, wenn man abschätzen will, wodurch die Konstanz der experimentellen Atomgewichtswerte eines Elements (bei Ausschaltung aller methodischen und apparativen Fehler der Atomgewichtsbestimmung) bedingt ist.

Weitere detaillierte Angaben über die Ausführung der Anreicherung einerseits sowie über die Ausführung der massenspektrometrischen Bestimmungen und das hierzu verwendete Instrument anderseits werden in Kürze veröffentlicht werden.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Seite

Brčić, B. S. Beitrag zur Kenntnis des Systems $CaO + SiO_2$ I. 318

Brčić, B. S. Beitrag zur Kenntnis des Systems $CaO + SiO_2$ II. 325

Gutmann, V. Das Solvosystem Sulphurylchlorid. I. 393

Gutmann, V. Das Solvosystem Sulphurylchlorid. II. 404

Hayek, E., J. Puschmann und **A. Czaloun.** Über die Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit Chloriden 359

Hüttig, G. F. Der Reaktionstypus *A* starr + *B* gasförmig $\rightleftarrows$ *AB* starr. (2. Mitt.) 365

Karšulin, M. und **Vl. Stubičan.** Über die Struktur und die Eigenschaften synthetischer Montmorillonite 343

Kratky, O., G. Porod, E. Schauenstein und **A. Sekora.** Eine Röntgenkleinwinkelinterferenz bei renaturiertem Seidengel. (Kurze Mitt.) .. 461

Schmid, H. Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VII. 424

Schmidt W. Kurze Mitteilung über SF_4 und $S_2O_5F_2$ 452

Wagner, G., A. Pelz und **M. J. Higatsberger.** Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isotopentrennung auf chemischen Wege. (Kurze Mitt.) 464

Wollrab, F. und **A. Maschka.** Raman- und Ultrarotspektren und Molekülsymmetrie der 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane 333

Organische Chemie und Biochemie.

Frank, H. P. und **H. Mark.** Zur Struktur der Dextrane 307

Reutler, H. und **F. Semmler.** ζ- und η-1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan. (Kurze Mitt.) 460

Riemschneider, R. 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon vom Schmp. 84° und $C_6H_5O_2Cl$ vom Schmp. 123 bis 124° 417

Riemschneider, R. und **D. Lamparsky.** Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitt. XXXI. 453

Stockinger, L., H. Enzl, E. Broda, L. Sverak und **O. Suschny.** Stoffwechselprodukte einzelner Gewebekulturen 327

Zigeuner, G. und **H. Weichsel.** Über die Struktur der künstlichen Harze. 1. Kurze Mitt. 457

JUN 1 2 1954

Soeben erschien:

Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe.

Von Dr. phil. **Herbert M. Ulrich**, behördlich befugter und beeideter Zivilingenieur für technische Chemie, Lehrbeauftragter für Textilchemie an der Technischen Hochschule Wien. In vier Bänden.

Erster Band: **Vorarbeiten und allgemeine Methoden. Feuchtigkeitsbestimmung. Qualitative und quantitative Faseranalyse. Anhang: Röntgenographische Faseruntersuchung.** Mit 69 Textabb. XVIII, 330 Seiten. 1954.
Ganzleinen S 324.—, DM 54.—, $ 12.85, sfr. 55.30

Vorzugspreis bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches:
Ganzleinen S 258.—, DM 43.—, $ 10.25, sfr. 44.10

In der Folge werden erscheinen: Zweiter Band: **Chemismus, Eigenschaften und Einsatz der textilen (nicht veränderten) Faserstoffe und ihre Prüfung.** — Dritter Band: **Ermittlung und Bestimmung der Faserfremdkörper. Untersuchung physikalisch oder chemisch veränderter Fasern (Sonderausrüstungen). Nachweis und Bestimmung von Kunststoffen auf der Faser.** — Vierter Band: **Bestimmung und Untersuchung der Faserschädigungen und der Faserfehler. Mikromethoden für die faseranalytische Untersuchung. Standardisierung (Normung) von chemischen Textilprüfmethoden. Einiges über Etikettierung (Qualitätsmarken, Gütezeichen).**

Jeder Band ist in sich abgeschlossen und einzeln käuflich. Das Gesamtwerk wird bis Ende 1955 vorliegen. In gewissen Zeitabständen sind Ergänzungsbände vorgesehen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, Hag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, 1e Weteringplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, Hag.

Printed in Austria